

Die Topologie der Elektronendichte von Übergangsmetallverbindungen bei Subatomarer Auflösung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität Augsburg

von

Kilian Batke

Dezember 2016



Universität Augsburg
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-
Technische Fakultät

Gutachter:

PD Dr. Georg Eickerling (Universität Augsburg)

Prof. Dr. Ulrich Eckern (Universität Augsburg)

PD Dr. Piero Macchi (Universität Bern)

Tag der mündlichen Prüfung: 11.04.2017

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation & Zielsetzung	9
2	Theoretische Grundlagen	17
2.1	Die Elektronendichteverteilung	17
2.2	Atome in Molekülen	18
2.2.1	Quantentheorie der Atome in Molekülen	19
2.2.2	Weitere Konzepte	24
2.3	Die Bestimmung der Elektronendichteverteilung aus Röntgen-Strukturfaktoren	29
2.3.1	Das <i>spherical atom</i> - κ -Modell	30
2.3.2	Das Hansen-Coppens-Modell	31
2.4	Berechnung von Strukturfaktoren	35
2.4.1	Numerische Integration für die Berechnung der Strukturfaktoren	38
2.4.2	Dynamische Strukturfaktoren	45
2.5	Schalenstruktur der Atome	49
2.5.1	Der <i>Laplacian</i> der Elektronendichte	50
2.5.2	Die Elektronenlokalisierungsfunktion und der Elektronenlokalisierungsindikator	54
3	Elektronendichteverteilung von frühen Übergangsmetallverbindungen	61
3.1	Die Elektronendichteverteilung bei subatomarer Auflösung	64
3.1.1	Topologie der Elektronendichte von 1 und 2	64
3.1.2	Einfluss der <i>f</i> -Orbitale auf die lokale elektronische Struktur	74
3.1.3	Polarisationen in der ersten elektronischen Schale	80
3.2	Das Multipol-Modell bei subatomarer Auflösung	86
3.2.1	Auflösungsabhängigkeit der Ergebnisse	98
3.2.2	Temperaturabhängigkeit der Ergebnisse	103

4	Relativistische Effekte in späten Übergangsmetallverbindungen	111
4.1	Relativistische Effekte auf Strukturfaktoren	117
4.2	Relativistische Effekte aus Strukturfaktoren	127
5	Elektrischer Feldgradient	139
5.1	Der EFG von frühen Übergangsmetallverbindungen	145
5.2	Der EFG von späten Übergangsmetallverbindungen	162
6	Spin-Spin-Kopplungskonstanten	171
6.1	Berechnung und Analyse von Spin-Spin-Kopplungskonstanten . . .	175
6.2	Aktivierung der Si-H-Bindung durch Übergangsmetallverbindungen	182
6.2.1	Titanverbindungen	183
6.2.2	Manganverbindungen	193
7	Details der quantenchemischen Rechnungen	203
7.1	Bestimmung der Elektronendichteverteilung von frühen Übergangs- metallverbindungen	203
7.1.1	DFT-Rechnungen an den Modellsystemen 1 , 2 und 3	203
7.1.2	Der Einfluss des Basissatzes auf die lokale elektronische Struktur von 1	204
7.1.3	Der Einfluss der Korrelation auf die Elektronendichtevertei- lung von 3	206
7.1.4	Berechnung der dynamischen Strukturfaktoren von 1	208
7.1.5	MP-Verfeinerung der Modellsysteme 1 , 2 und 3	211
7.2	Berechnung der relativistischen Effekte	214
7.3	Berechnung des elektrischen Feldgradienten	216
7.4	Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten	220
8	Zusammenfassung & Ausblick	223
A	Tabellarischer Anhang	231
A.1	Isooberflächendarstellung von $L(\mathbf{r})$ von 2	231
A.2	Lokales Koordinatensystem der MP-Modelle	231
A.3	Isooberflächendarstellung der ELF von 1 , 2 und 3	232
A.4	Liste der MP Parameter für 1-3	233
A.5	Vergleich atomarer Ladungen von 1	236
A.6	Bestimmung des Kernquadrupolmoments	237
A.7	Details der Multipol-Modells von N_2	240

A.8 Kopplungskonstanten	241
B Übersicht der Verbindungen	243
C Lebenslauf	245
D Publikationen & Konferenzbeiträge	247
E Danksagungen	249
Literaturverzeichnis	251

„A little hybridization goes a long way.“

(Robert S. Mulliken, *J. Chem. Phys* **1951**, 19, 900.)

1 Motivation & Zielsetzung

Die Modellierung von Materialien, die eine spezifische Eigenschaft für eine bestimmte Anwendung aufweisen, hat sich im Laufe der Zeit mit steigender Rechenkapazität etabliert. Mit Hilfe dieser Rechnungen können sowohl neue Kandidaten für eine gewisse Materialklasse bestimmt als auch die Ursache für die Eigenschaften einer Verbindung verstanden werden. [1] Die Grundlage für eine Beschreibung eines Materials und seinen Eigenschaften bildet die Quantenmechanik, wie sie zunächst von Schrödinger in einer Wellengleichung formuliert wurde. [2–5] Eine exakte Lösung dieser Gleichung ist aber für realistische Systeme mit einer zweistelligen Elektronenzahl nicht möglich, [6] da die Gleichungen selbst bei der Vernachlässigung der relativistischen Effekte, wie Dirac bemerkte, viel zu kompliziert werden. [7]

Eine Möglichkeit, eine Modellierung größerer Systeme durchzuführen, liegt in der Anwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [8, 9]. Wie der Name bereits nahe legt, stellt die Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ die zentrale Größe dieser Theorie dar. Dabei handelt es sich im Gegensatz zur komplexen Wellenfunktion um ein skalares Feld im dreidimensionalen Realraum, aus dem sich alle Eigenschaften des Grundzustands eines Systems bestimmen lassen. [8] Tom Ziegler erkannte als einer der Ersten das Potential der DFT, [10] diese auch auf chemische Fragestellungen anzuwenden. [11, 12] Anders als bei der Wellenfunktion handelt es sich bei der Elektronendichteverteilung um eine Observable, was die Möglichkeit eines direkten Vergleichs zwischen Theorie und Experiment ermöglicht. Neben dem Vergleich ist auch eine direkte Interpretation der Elektronendichteverteilung möglich, wohingegen die Bedeutung der Wellenfunktion ungeklärt ist. [13] Eine Möglichkeit, die Elektronendichte zu interpretieren, stellt die von Richard Bader entwickelte *Quantum Theory of Atoms in Molecules* (QTAIM) dar, die sich auf grundlegende physikalische und chemische Fragestellungen anwenden lässt. [14] Eine Analyse der chemischen Bindung im Rahmen der QTAIM stellt gewissermaßen eine quantitative Beschreibung der von London geäußerten Vorstellung dar, dass die Atome durch eine Brücke aus Elektronendichte verbunden sind. [15]

Die damit verknüpfte Erkenntnis, dass Atome in einer Verbindung nicht mehr

in ihrer sphärisch symmetrischen Form vorliegen, formulierte bereits im Jahr 1920 Bragg basierend auf einer experimentellen Studie an einem Diamant. [16] [17] Die Grundlage dieses Experiments wurde von Friedrich, Knipping und Laue gelegt, welche die Beugung von Röntgenstrahlen [18–20] an Kristallen beschrieben haben. [21] Debye, der die Theorie der Beugung von Röntgenstrahlung an den Elektronen eines Atoms lieferte, [22] erkannte auch die Möglichkeit, dadurch die „besondere Anordnung der Elektronen im Atom experimentell festzustellen“. [22] Auch wenn dieser Effekt der nicht-sphärischen Elektronendichteverteilung von Atomen im Kristall bekannt war, ließ sich das Ausmaß der Abweichung im Jahr 1931 noch nicht bestimmen. [23]

Erst in den sechziger Jahren wurden erste Studien z.B. von de Marco und Weiss [24–26], Dawson [27–35] Kurki-Suonio [36] und Hirshfeld [37] angestellt, bei denen die Atomformfaktoren der Pseudoatome auf einer asphärischen Elektronendichteverteilung basieren. Die systematischen Grundlagen zur Beschreibung der Elektronendichteverteilung durch eine Multipol (MP)-Entwicklung legte schließlich Stewart, [38–45] dessen Ideen in dem heute gängigen Modell immer noch sichtbar sind. Grundlage für das Modell stellt die Trennung der *Core*- und *Valenz*-Anteile eines Atoms dar, [38] welche für atomare Streufaktoren bereits von Amorós und Canut-Amorós vorgeschlagen wurde. [46] Coppens *et al.* konnten schließlich die Anwendbarkeit des MP-Formalismus zur Beschreibung von experimentell bestimmten Röntgenstrukturfaktoren zeigen [47–52] und der leicht modifizierte Ansatz von Stewart wird in der Literatur als Hansen-Coppens-Multipolmodell (HC-Modell) [53] bezeichnet. Das HC-Modell ermöglicht die Bestimmung einer chemisch und physikalisch sinnvollen Elektronendichteverteilung aus dem Röntgen-Beugungsexperiment, die wie eine theoretisch bestimmte im Rahmen der QTAIM analysiert und mit den chemischen oder physikalischen Eigenschaften des Systems verknüpft werden kann. [54–73] In Anbetracht dieser Ergebnisse stellte Coppens im Jahr 2005 fest, dass die Ladungsdichteanalyse erwachsen geworden ist. [74, 75]

Kombinierte theoretische und experimentelle Ladungsdichtestudien konnten so zum Beispiel die physikalische Grundlage des VSEPR-Konzepts (*valence shell electronpair repulsion*) [76, 77] belegen, [54] welches ursprünglich rein empirisch hergeleitet wurde. Dafür werden die Minima der zweiten Ortsableitung der Elektronendichteverteilung betrachtet, die als lokale Ladungskonzentrationen (LCC, *local charge concentrations*) bezeichnet werden. [78, 79] Solche LCCs wurden erstmals 2003 in einer experimentellen Ladungsdichtestudie nachgewiesen [60] und nehmen im erweiterten VSEPR-Modell die Rolle der Elektronenpaardomänen ein.

[54, 80–82] Diese Verallgemeinerung des VSEPR-Konzeptes erlaubt auch die korrekte Vorhersage der Molekülgeometrie von Übergangsmetallverbindungen, selbst in den Fällen, bei denen eine Anwendung des ursprünglichen VSEPR-Konzepts zu falschen Ergebnissen führt. [61, 81–86]

Neben dem Einfluss auf die Geometrie von Verbindungen [61, 87] lässt sich das Auftreten von LCCs in Übergangsmetallverbindungen (*TM*-Verbindungen), speziell in der Valenzschale des *TM*-Atoms, mit der chemischen Verschiebung der Kerne aus der NMR-Spektroskopie verbinden. [88–92] So ist zum Beispiel in planaren, β -agostischen Ni-Verbindungen das Signal des agostischen ^1H -Atomkerns hochfeldverschoben, wenn es auf eine lokale Ladungsverarmungszone (LCD, *local charge depletion*) in der Valenzschale des *TM*-Atoms ausgerichtet ist. [88]

Diese beiden Beispiele heben die Bedeutung der LCCs hervor, deren Natur auch in weiteren Studien untersucht wurde. [62, 67, 78, 93–95] So konnte für frühe Übergangsmetallverbindungen gezeigt werden, dass das Auftreten der LCCs in der Valenzschale auf die an der chemischen Bindung beteiligten Molekülorbitale zurückzuführen ist. [60, 61] Die Beiträge der chemischen Bindung zeigen sich also nicht nur im Bereich zwischen den Atomen, sondern setzen sich auch in die Valenzschale der Atome fort. Tatsächlich formulierte bereits 1951 Mulliken, dass eine Hybridisierung, also eine Vermischung von unterschiedlichen Orbitalbeiträgen, einen weiten Weg zurücklegt. [96] Diese Aussage traf er bei der Berechnung und Tabellierung von Überlappintegralen, bei der er auch einen nicht zu vernachlässigenden Überlapp zwischen den Hybrid- und *Core*-Orbitale feststellte. [96] Dies war ein erster Hinweis darauf, dass der Einfluss der chemischen Bindung auch bei Abständen zum Atomkern kleiner als der Radius der Valenzschale eine Rolle spielt. Zur Analyse der Elektronendichte in diesem Bereich der inneren elektronischen Schalen sind Studien bei *subatomarer Auflösung* notwendig, wohingegen die atomare Auflösung eine Beschreibung der Valenzregion erlaubt. Die Ursache für das Auftreten eines solchen Überlappintegrals kann man zum Beispiel in einem Atommodell finden, in dem sich die Elektronen eines Valenzorbitals durch eine sogenannte Tauchbahn [97] nahe der Atomposition aufhalten können. In der Tat konnten Bentley und Stewart 1974 eine Deformation der Elektronendichte nahe der Atomposition feststellen, [98] als sie die Gültigkeit der im HC-Modell angenommenen sphärisch-symmetrischen Elektronendichteverteilung in diesem Bereich überprüften. Sie schlossen aber, dass die gefundene Deformation zu klein ist, um in experimentellen Röntgenbeugungsstudien detektiert zu werden. [98] Diese damalige Aussage muss durch die technische Entwicklung mittlerweile

in Frage gestellt werden, denn es konnte zum Beispiel im Rahmen einer kombinierten theoretischen und experimentellen Ladungsdichtestudie bei subatomarer Auflösung eine entsprechende Deformation nahe der Kohlenstoffatome in Diamant gefunden werden. [99] Darüber hinaus gibt es in letzter Zeit mehrere Versuche, solche Studien bei weiteren Verbindungen experimentell durchzuführen. [100–102]

Sowohl die Studie von Bentley und Stewart [98] als auch von Fischer *et al.* [99] wurden an Verbindungen mit Hauptgruppenelementen der ersten Periode durchgeführt. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, zu überprüfen, ob und inwieweit sich die Ergebnisse auf Übergangsmetallverbindungen übertragen lassen. Zum Einen besitzen letztere Verbindungen durch die Beteiligung der *d*-Orbitale an der chemischen Bindung ein qualitativ unterschiedliches Polarisationsmuster in der Valenzschale. [61] Zum Anderen besitzen die schwereren Elemente mehrere innere elektronische Schalen, die im Fokus dieser Arbeit stehen und detailliert analysiert werden.

Die vorliegende Arbeit besteht dabei im Wesentlichen aus zwei Teilen: Im ersten werden grundlegende Überlegungen zu den theoretischen Hintergründen und den Modellen vorgestellt, die benötigt werden, um die Elektronendichteverteilung von Übergangsmetallatomen in Ladungsdichtestudien bei subatomarer Auflösung basierend auf Strukturfaktoren zu untersuchen. Im zweiten Teil soll auf diesen grundlegenden Ergebnisse aufbauend die Relevanz solcher Studien für experimentelle Untersuchungen diskutiert werden.

Im Detail gliedert sich die vorliegende Arbeit folgendermaßen: Zu Beginn wird auf die theoretischen Grundlagen eingegangen, die zum Verständnis der Ergebnisse in der darauffolgenden Kapiteln notwendig sind (Kapitel 2). Dabei wird zunächst die observable Größe der Elektronendichteverteilung eingeführt (Abschnitt 2.1) sowie die Möglichkeit erörtert, wie diese z.B. im Rahmen der QTAIM analysiert werden kann (Abschnitt 2.2). Außerdem wird das bereits erwähnte Hansen-Coppens-Modell vorgestellt, mit dem sich die Elektronendichteverteilung aus Strukturfaktoren rekonstruieren lässt (Abschnitt 2.3). Dabei kann das Modell an gemessene Strukturfaktoren angepasst werden oder, wenn die Genauigkeit des Modells bestimmt werden soll, an theoretische (d.h. berechnete) Strukturfaktoren. Deren Berechnung aus der Elektronendichteverteilung wird vorgestellt und dabei speziell auf die Möglichkeit eingegangen, die thermische Bewegung der Atome zu berücksichtigen (Abschnitt 2.4). Zum Abschluss dieses Kapitels wird die Schalenstruktur von Atomen diskutiert (Abschnitt 2.5), die man aus dem Bohr'schen Atommodell kennt, die sich aber in der Elektronendichteverteilung selbst nicht

zeigt. Hierfür werden die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Funktionen vorgestellt, welche in der Lage sind, die Schalenstruktur von Atomen wiederzugeben. Dazu zählen das Laplacefeld, welches ebenfalls in der QTAIM eine entscheidende Rolle spielt, sowie die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) [103] und der Elektronenlokalisierungsindikator (ELI-D) [104].

Im darauffolgenden Kapitel 3 wird das Polarisationsmuster von frühen Übergangsmetallverbindungen in allen Elektronenschalen, also bei atomarer und subatomarer Auflösung, untersucht. Die Studie wird an den Modellsystemen $[TM(\text{CH}_3)]^{2+}$ ($TM = \text{Sc}$ (1), Y (2), La (3)) durchgeführt,¹ die als Dikationen mit einer formalen d^0 Elektronenkonfiguration vorliegen. Die hohe katalytische Aktivität von homoleptischen Seltenerdalkylkomplexen rückt solche Verbindungen immer wieder in den Fokus aktueller Studien. [105] Am Beispiel dieser Modellsysteme lässt sich der Einfluss der an der chemischen Bindung beteiligten Molekülorbitale auf die Elektronendichteverteilung insbesondere bei subatomarer Auflösung diskutieren (Abschnitt 3.1). Bei Verbindung 3 lässt sich auf Grund der besonderen Lage des Lanthanatoms im Periodensystem der Elemente eine Beteiligung der f -Orbitale an der chemischen Bindung vermuten. Daher soll geklärt werden, ob dieser Einfluss im Polarisationsmuster, also in der Elektronendichteverteilung, sichtbar ist.

Für Verbindungen mit Lanthaniden oder Actiniden existieren nur wenige experimentelle Ladungsdichtestudien. [106–109] Auch daher soll in Abschnitt 3.2 untersucht werden, wie gut sich die Elektronendichteverteilung der Modellsysteme 1, 2 und 3 aus berechneten Strukturparametern rekonstruieren lässt. Dabei liegt der Fokus auf der Überprüfung der Möglichkeit, die Elektronendichteverteilung mit einem Multipolmodell bei subatomarer Auflösung zu extrahieren. Dazu werden systematische Erweiterungen des HC-Modells eingeführt, die nötig sind, um die inneren elektronischen Schalen mit einem solchen Modell zu beschreiben. Anschließend wird die Genauigkeit der rekonstruierten Elektronendichteverteilung für die Modellsysteme 1, 2 und 3 untersucht. Da bereits 1939 ein Einfluss der maximalen Datenauflösung² auf die Beschreibung der chemischen Bindung festgestellt wurde, [111] wird auf die Auflösungsabhängigkeit der Elektronendichteverteilung bei subatomarer Auflösung eingegangen. Da auch die thermische Bewegung der Atome die Intensität der in Röntgenbeugungsexperimenten gemessenen Maxima ver-

¹ Für ein Verzeichnis der im Rahmen der vorliegenden Arbeit betrachteten Systeme, siehe Abschnitt B im Anhang.

² Die maximale Datenauflösung ergibt sich über die Bragg-Gleichung [110] aus der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung.

ändert [112] und damit einen Einfluss auf die aus Röntgen-Strukturfaktoren bei subatomarer Auflösung rekonstruierte Elektronendichteverteilung besitzt, wurden deshalb für die Modellsysteme **1**, **2** und **3** dynamische Strukturfaktoren berechnet, um auch den Einfluss atomarer Schwingungen auf die aus Strukturfaktoren rekonstruierte Elektronendichteverteilung detailliert zu untersuchen.

Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Übergangsmetallelemente spielen relativistische Effekte eine immer größere Rolle, je mehr innere elektronische Schalen im Rahmen von Ladungsdichtestudien bei subatomarer Auflösung untersucht werden. Für die späten Übergangsmetallverbindungen $TM(C_2H_2)$ **4** ($TM = Ni, Pd, Pt$) wurde bereits der Einfluss der relativistischen Effekte auf die Elektronendichteverteilung untersucht. [113] Die gleichen Modellsysteme **4** werden in Kapitel 4 verwendet, um den Einfluss der relativistischen Effekte auf Strukturfaktoren zu bestimmen (Abschnitt 4.1). Um die Relevanz der relativistischen Effekte für potentielle experimentelle Ladungsdichtestudien zu beurteilen, wird die Größenordnung der relativistischen Effekte mit denen der Bildung einer chemischen Bindung verglichen.

Für eine solche theoretische Studie ist die Bestimmung relativistischer Effekte möglich, in experimentellen Studien fehlt hierfür eine geeignete nicht-relativistische Referenz. Daher beruht die Bestimmung relativistischer Effekte auf chemischen Eigenschaften in der Regel auf theoretischen Studien. [114] In Abschnitt 4.2 wird ein Verfahren vorgestellt, das auf der Anwendung des erweiterten HC-Modells beruht und mit dessen Hilfe die Größe der relativistischen Effekte aus (experimentellen) Strukturfaktoren abgeschätzt werden kann. Die Genauigkeit dieses Verfahrens wird zunächst an berechneten Strukturfaktoren überprüft und anschließend werden die relativistischen Effekte aus gemessenen Strukturfaktoren bestimmt.

In den verbleibenden beiden Kapiteln der vorliegenden Arbeit soll überprüft werden, ob die Elektronendichteverteilung bei subatomarer Auflösung einen direkten Einfluss auf die Eigenschaften bzw. experimentelle Messgrößen einer Verbindung besitzt. Dies wird in Kapitel 5 am Beispiel des elektrischen Feldgradienten (EFG) untersucht, der aus der Elektronendichteverteilung eines Moleküls berechnet werden kann. Hierzu wird zunächst die Serie der frühen Übergangsmetallverbindungen ScX **5** in Abschnitt 5.1 bzw. anschließend für die späten Übergangsmetallverbindungen CuX **6** in Abschnitt 5.2 ($X = H, Li, F, Cl, Br, I$) betrachtet. Der EFG kann mit verschiedenen spektroskopischen Methoden, z.B. der NMR, bestimmt werden. Durch einen Vergleich des gemessenen mit dem im Rahmen der Arbeit berechneten EFG wird zunächst die Genauigkeit der zugrunde liegenden Methode

der quantenchemischen Rechnung beurteilt. Darauf aufbauend wird in beiden Serien untersucht, inwiefern die Analyse der Elektronendichteverteilung bei subatomarer Auflösung notwendig ist, um sowohl den Betrag als auch das Vorzeichen des EFGs verstehen zu können. Abschließend wird auf die Möglichkeit eingegangen, den EFG aus Strukturfaktoren sowie einer daraus rekonstruierten Elektronendichteverteilung zu bestimmen.

Eine weitere spektroskopische Größe, die auf den kernnahen Bereich sensitiv reagiert, stellt die Spin-Spin-Kopplungskonstante der NMR dar. Während der EFG sich sensitiv auf die Abweichung von der lokalen sphärischen bzw. kubischen Symmetrie um einen Atomkern zeigt, [115] hängt die Kopplungskonstante von den sphärisch-symmetrischen s -Beiträgen ab. [116–118] Somit handelt es sich beim EFG und bei der Kopplungskonstante in gewisser Weise um komplementäre Größen, denn während die erste von asphärischen Deformationen der Elektronendichteverteilung hervorgerufen wird, spielen sphärische Kontraktionen im letzten Fall eine wichtige Rolle. Daher wird in Kapitel 6 die Spin-Spin-Kopplungskonstante $J(\text{Si},\text{H})$ diskutiert, wie sie bei Silanen gemessen werden kann. Zunächst wird am Beispiel des freien Silans SiH_4 erläutert, wie dessen Kopplungskonstanten berechnet werden (Abschnitt 6.1). Dabei wird vor allem auf die Möglichkeit eingegangen, die Kopplungskonstante zur weiteren Analyse in einzelne Beiträge der Molekülorbitale zu zerlegen und den Zusammenhang von sowohl Betrag als auch Vorzeichen von $J(\text{Si},\text{H})$ mit der elektronischen Struktur im kernnahen Bereich herzustellen.

Anschließend werden diese Methoden angewandt, um die Kopplungskonstante des Silans $\text{HSiMe}_{3-n}\text{Cl}_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$), dessen Si–H-Bindung von einem Übergangsmetallzentrum aktiviert wird, zu bestimmen (Abschnitt 6.2). Für ein solches Szenario wurde von Scherer *et al.* ein vereinheitlichendes Konzept vorgeschlagen, um die Bindung im TM-Si-H -Fragment zu beschreiben. [119–121] Die Analyse der Kopplungskonstante $J(\text{Si},\text{H})$ wird zunächst für die frühe Übergangsmetallverbindungen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_{3-n}\text{Cl}_n)$ (**7**, $n = 0, 1, 2, 3$), [122] durchgeführt. Durch das Zusammenspiel von theoretischen und experimentellen Studien (letzte in Kooperation mit Petra Meixner [123]) lässt sich sowohl der Betrag als auch das Vorzeichen von $J(\text{Si},\text{H})$ bestimmen, wodurch die Unterschiede zwischen den Verbindungen der Serie **7** bezüglich ihrer Si–H-Aktivierung aufgeklärt werden können. Dafür wird die Veränderung der Kopplungskonstante bei der Zunahme der Anzahl elektronegativer Chlorsubstituenten entlang der Serie $n = 0$ bis 3 und die dafür verantwortlichen chemischen Wechselwirkungen in der Ti–Si–H-Einheit

untersucht. Damit verbunden ist die Analyse des Einflusses dieser Wechselwirkungen auf die Elektronendichteverteilung bei subatomarer Auflösung.

Eine vergleichbare Methodik wird anschließend auf die Verbindung $\text{Cp}^\# \text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiMe}_{3-n}\text{Cl}_n)$ (**8**, $n = 0, 1, 2, 3$, $\text{Cp}^\# = \text{MeCp}$) angewandt, [124, 125] um deren Kopplungskonstante zu verstehen. Neben der Änderung der Kopplungskonstante innerhalb der Serie **8** soll insbesondere auch der Unterschied zu den Systemen **7** untersucht werden, wobei der Fokus wiederum auf der Elektronendichteverteilung der inneren elektronischen Schalen und dem Vergleich früher und später Übergangsmetallelemente liegt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Die Elektronendichteverteilung

Die Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ kann als quantenmechanische Observable des Elektronendichteoperators [126]

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2.1)$$

sowohl aus dem Experiment (siehe Abschnitt 2.3) als auch aus der N -Teilchen-Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ bestimmt werden, deren Koordinaten \mathbf{x}_i des i -ten Elektrons von den drei räumlichen Koordinaten \mathbf{r}_i und des Spins σ_i abhängen. Die Elektronendichteverteilung

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \langle \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \rangle \\ &= \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \cdots \int d\mathbf{x}_N \psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \end{aligned} \quad (2.2)$$

berechnet sich als Erwartungswert des Elektronendichteoperators, wobei über alle räumlichen und alle Spinkoordinaten integriert wird. Dabei ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, alle N Elektronen irgendwo im Raum zu finden

$$\int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \cdots \int d\mathbf{x}_N \psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = 1 \quad (2.3)$$

durch die Integration des Betragsquadrats der Wellenfunktion über alle Koordinaten. Die Elektronendichteverteilung beschreibt die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron irgendwo im Raum des Volumenelements $d\mathbf{r}$ zu finden. Nach der Integration von Gleichung 2.2 über alle Spinkoordinaten sowie eine der räumlichen Koordinaten lässt sich die Gesamtelektronendichte auch als

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 \cdots \int d\mathbf{r}_N \psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.4)$$

schreiben und wird durch die Integration über die verbleibenden räumlichen Variablen berechnet. Dabei wurde die räumliche Integration jeweils über die Koordinate ausgeführt, bei der der Elektronendichteoperator einen Beitrag liefert. Im

Falle einer Gesamtwellenfunktion, die nur aus einer Slater-Determinante besteht, lässt sich die Gesamtelektronendichteverteilung

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

ohne eine Integration aus der Summe der Einteilchen-Wellenfunktionen $\psi_i(\mathbf{r})$ berechnen. Die Gleichung 2.5 lässt sich ebenfalls anwenden um die Elektronendichteverteilung im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) aus den Kohn-Sham-Orbitalen zu berechnen. [9] Bei der Gesamtelektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ handelt es sich, so wie sie in Gleichung 2.2 eingeführt wurde, um eine Teilchendichte und sie beschreibt die Zahl der Elektronen pro Volumen. Die elektronische Ladungsdichte

$$\rho'(\mathbf{r}) = -e \cdot \rho(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

ergibt sich aus der Elektronendichte durch die Multiplikation mit der Ladung, obwohl die Begriffe Elektronendichte und elektronische Ladungsdichte oft gleichgesetzt werden. [127] Die Ladungsdichte beschreibt somit die Ladung pro Volumenelement $d\mathbf{r}$. Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich die Elektronendichte betrachtet und diese wird in der Einheit $e\text{\AA}^{-3}$ angegeben. Dabei handelt es sich immer noch um eine Teilchendichte und der Faktor e beschreibt lediglich, dass es sich bei den betrachteten Einheiten um Elektronen handelt.

Neben dem Vorteil, dass die Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ sowohl in der Theorie als auch im Experiment zugänglich ist, ist sie auch die zentrale Größe der Dichtefunktionaltheorie. [6] Nach dem ersten Theorem von Hohenberg und Kohn kann das externe Potential eindeutig aus der Elektronendichte bestimmt werden, [8] woraus sich ableiten lässt, dass in der Elektronendichteverteilung des Grundzustandes implizit alle Informationen über das betrachtete System enthalten sind. Daher liegt es nahe, die Elektronendichteverteilung direkt zu analysieren, worauf in den folgenden Abschnitten näher eingegangen wird.

2.2 Atome in Molekülen

Im Denken vieler Chemiker spielen Oxidationsstufen und formale Ladungen von Atomen eine entscheidende Rolle. Dagegen scheinen die Atome bei einer quantenchemischen Betrachtung von delokalisierten Molekülorbitalen ihre individuellen Eigenschaften zu verlieren. Richard Bader beantwortete die Frage, ob es Atome in Molekülen (AIM) gibt im Rahmen einer topologischen Analyse der Elektronendichteverteilung, [14] deren Grundlage im folgenden Abschnitt dargestellt ist.

Allerdings gibt es neben diesen sogenannten Bader-Atomen in der Literatur noch weitere Definition von Atomen in Molekülen, [128] von denen die in dieser Arbeit relevanten im darauffolgenden Abschnitt dargestellt werden.

2.2.1 Quantentheorie der Atome in Molekülen

Wie bereits angedeutet gibt es mehrere Definition eines Atoms in einem Molekül (AIM), aber die in diesem Abschnitt vorgestellte ist die sogenannte Quantentheorie der Atome in Molekülen (QTAIM). Dabei können diese AIMs im Rahmen der Quantenmechanik hergeleitet werden, wobei das Virialtheorem

$$2\langle T \rangle + \langle V \rangle = 0 \quad (2.7)$$

eine entscheidende Rolle spielt. Das Virialtheorem gilt auch in der klassischen Mechanik zum Beispiel bei der Bewegung von Planeten, deren Wechselwirkung mit einem $1/r^2$ -Kraftgesetz beschrieben wird. [129] Unter der Annahme, dass sich das N -Teilchensystem durch reelle, natürliche Orbitale ϕ_i beschreiben lässt, [130] kann das Virialtheorem auch als

$$\begin{aligned} 2 \int d\mathbf{r} \sum_{i=1}^N \lambda_i \phi_i(\mathbf{r}) \hat{T} \phi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \sum_{i=1}^N \lambda_i \phi_i(\mathbf{r}) \hat{V} \phi_i(\mathbf{r}) &= 0 \\ 2 \int d\mathbf{r} \sum_{i=1}^N \lambda_i \phi_i(\mathbf{r}) \frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \sum_{i=1}^N \lambda_i \phi_i(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) &= 0 \end{aligned} \quad (2.8)$$

geschrieben, wobei der Faktor λ_i die Besetzung des natürlichen Orbitals beschreibt. Für die QTAIM ist es von entscheidender Bedeutung, dass man Gleichung 2.8 so umschreiben kann, dass sie nicht mehr von den natürlichen Orbitalen, sondern von der Gesamtelektronendichteverteilung

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \lambda_i \phi_i(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \rho_i(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

abhängt. [131] Der zweite Term auf der linken Seite von Gleichung 2.8 lässt sich ohne größere Umformungen durch die Elektronendichte ausdrücken, wobei der Integrand oft als potentielle Energiedichte

$$V(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

bezeichnet wird. Um einen analogen Ausdruck für die kinetische Energiedichte

$$K(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \lambda_i \phi_i(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

herzuleiten [132] betrachtet man zunächst die erste Ableitung bzw. den Gradienten der Elektronendichte

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^N \lambda_i \phi_i(\mathbf{r}) \nabla\phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

und die in der Englischen Literatur auch als Laplacian der Elektronendichte bezeichnete zweite Ableitung

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \lambda_i [2\phi_i(\mathbf{r})\nabla^2\phi_i(\mathbf{r}) + 2\nabla\phi_i(\mathbf{r}) \cdot \nabla\phi_i(\mathbf{r})] \quad (2.13)$$

und deren Zusammenhang mit den natürlichen Orbitalen. Durch den Vergleich der Gleichungen 2.11, 2.12 und 2.13 lässt sich die kinetische Energiedichte

$$\begin{aligned} K(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{4}\nabla^2\rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{8} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla\rho_i(\mathbf{r}) \cdot \nabla\rho_i(\mathbf{r})}{\rho_i(\mathbf{r})} \\ &= \tilde{L}(\mathbf{r}) + G(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.14)$$

in Abhängigkeit der Elektronendichte darstellen, wobei die beiden Funktionen $\tilde{L}(\mathbf{r})$ und $G(\mathbf{r})$ durch die beiden Terme auf der rechten Seite definiert werden. [131] Die Größe $K(\mathbf{r})$ wurde in Gleichung 2.11 als kinetische Energiedichte eingeführt, da sich die kinetische Energie

$$\langle T \rangle = \int d\mathbf{r} K(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

des Systems durch die Integration der kinetischen Energiedichte über den gesamten Raum ergibt. Der Zusammenhang aus Gleichung 2.15 muss ebenfalls gelten, wenn man die kinetische Energiedichte $K(\mathbf{r})$ durch die Größen $\tilde{L}(\mathbf{r})$ und $G(\mathbf{r})$ ersetzt. Mit Hilfe des Green'schen Theorems lässt sich zeigen, dass die gesamte kinetische Energie des Systems durch die Integration der Größe $G(\mathbf{r})$

$$\int d\mathbf{r} G(\mathbf{r}) = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \frac{\nabla\rho_i(\mathbf{r}) \cdot \nabla\rho_i(\mathbf{r})}{\rho_i(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \lambda_i \int d\mathbf{r} \nabla\phi_i(\mathbf{r}) \cdot \nabla\phi_i(\mathbf{r}) = \langle T \rangle \quad (2.16)$$

bereits vollständig beschrieben wird. Dabei wurde die Randbedingung verwendet, dass sowohl $\rho_i(\mathbf{r})$ als auch $\phi_i(\mathbf{r})$ für große Abstände gegen 0 konvergieren. Damit liefert das Integral

$$\int d\mathbf{r} \tilde{L}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \frac{-1}{4} \nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} K(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r} G(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.17)$$

über $\tilde{L}(\mathbf{r})$ keinen Beitrag zur kinetischen Energie. Diese Gleichung bildet nun die Grundlage für die Definition eines Atoms im Rahmen der QTAIM, denn jeder Bereich Ω , über den $\tilde{L}(\mathbf{r})$ keinen Beitrag zur kinetischen Energie liefert, kann nach

Tabelle 2.1: Bezeichnung der kritischen Punkte der Elektronendichteverteilung im Rahmen der QTAIM sowie deren (r,s) -Nomenklatur.

Akronym	Name	(r,s)
NA	(nuklearer) Attraktor (<i>nuclear attractor</i>)	$(3,-3)$
BCP	bindungskritischer Punkt (<i>bond critical point</i>)	$(3,-3)$
RCP	ringkritischer Punkt (<i>ring critical point</i>)	$(3,+1)$
CCP	käfigkritischer Punkt (<i>cage critical point</i>)	$(3,+3)$

Bader prinzipiell als eigenständiges quantenmechanisches Subsystem betrachtet werden und legt daher die Atome im Molekül fest. Mit Hilfe des Gauß'schen Integralsatzes lässt sich die Integration

$$\int_{\Omega} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \oint_{\partial\Omega} \nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.18)$$

der Funktion $\tilde{L}(\mathbf{r})$ über das atomare Volumen Ω durch die Integration über die sogenannte „Zero-Flux“-Oberfläche (ZFS) ersetzt, die durch ihren Normalenvektor $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ beschrieben wird. Dabei wird kein Punkt der ZFS von einem Gradientenpfad gekreuzt, da für jeden Punkt auf der Oberfläche die „Zero-Flux“-Bedingung

$$\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.19)$$

gilt. Innerhalb dieses Bassins kann nicht nur die atomare Ladung durch die Integration der Elektronendichte über das atomare Volumen bestimmt werden, sondern auch weitere atomare Eigenschaften [133] wie zum Beispiel das Dipol- und Quadrupolmoment [134, 135] oder die Zerlegung der Energie von Silanen in atomare Beiträge [136].

Die Gleichung 2.19 ist automatisch erfüllt, wenn der Gradient der Elektronendichte verschwindet und somit ein Extremum von $\rho(\mathbf{r})$ vorliegt. Ein solcher Punkt wird im Rahmen der QTAIM als kritischer Punkt (CP, vom Englischen *critical point*) bezeichnet, von dem wiederum vier unterschiedliche Arten unterschieden werden. Dazu wird die Hesse-Matrix, die die partiellen zweiten Ableitungen der Elektronendichte beinhaltet, diagonalisiert und mit Hilfe derer Eigenwerte die (r,s) -Nomenklatur erstellt. Der Rang r ist die Anzahl der von null verschiedenen Eigenwerte λ_i , welche in der QTAIM für eine dreidimensionale Elektronendichteverteilung drei ist. Die Signatur s

$$s = \sum_{i=1}^3 \text{sgn}(\lambda_i) \quad (2.20)$$

ist die Summe des Signums der Eigenwerte der Hessematrix. Die in einer dreidimensionalen Elektronendichteverteilung möglichen kritischen Punkte und deren Nomenklatur sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. Der Endpunkt der Gradientenpfade stellt der NA dar, [137] der mit der Atomposition zusammenfällt. [138] Ein besonderer Gradientenpfad stellt die sogenannte *atomic interaction line* dar, welche am BCP beginnt und an einem NA endet. [78, 139] Befindet sich das System im Grundzustand wird dieser Gradientenpfad auch Bindungspfad genannt. [56] Dabei formulierte bereits 1928 London die Idee, dass Atome in einem Molekül durch eine Brücke der Elektronendichte miteinander verknüpft sind. [15] Die Existenz eines Bindungspfades zwischen zwei Atomen ist ein universeller Indikator für eine Bindung zwischen den auf diese Weise verbundenen Atomen, [140] wobei es sich laut Bader dabei nicht zwingend um eine chemische Bindung¹ handeln muss. [141]

Für den Fall einer chemischen Bindung zwischen den Atomen kann man neben dem Wert der Elektronendichte am BCP auch die Elliptizität

$$\epsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (2.21)$$

betrachten, wobei die beiden negativen Eigenwerte der Hesse-Matrix (mit $\lambda_1 \leq \lambda_2$) betrachtet werden. Der Eigenvektor des positiven Eigenwerts λ_3 zeigt entlang des Bindungspfades. Wenn $\lambda_1 = \lambda_2$ gilt, ist $\epsilon = 0$ und die Elektronendichteverteilung zylindersymmetrisch, was bei einer Einfach- oder Dreifachbindung der Fall ist. Bei einer Elliptizität größer als 0 weist die Bindung wie im Falle einer Doppelbindung einen π -Charakter auf. Als weiteren Parameter lässt sich die Größe $\tilde{L}(\mathbf{r}_c)$ am BCP betrachten, mit deren Hilfe sich ionische ($\tilde{L}(\mathbf{r}_c) < 0$) oder kovalente ($\tilde{L}(\mathbf{r}_c) > 0$) Bindungen unterscheiden lassen. Diese strikte Unterscheidung in den Lehrbüchern (z.B. [142, 143]) muss jedoch bei Übergangsmetallverbindungen aufgeweicht werden und ein negatives $\tilde{L}(\mathbf{r}_c)$ kann zusammen mit einer hohen Elektronendichte auch eine kovalente Bindung beschreiben. [62, 144] Der Grund, warum sich das Bindungsszenario anhand von $\tilde{L}(\mathbf{r})$ klassifizieren lässt, kann man aus dem lokalen Virialtheorem [14, 143, 145, 146]

$$2G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) = -\tilde{L}(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

ableiten. Die Größe $\tilde{L}(\mathbf{r})$ stellt den Zusammenhang zwischen der (stets positiven) kinetischen Energiedichte $G(\mathbf{r})$ und der (stets negativen) potentiellen Energiedichte

¹ R. Bader legt in seinen späten Arbeiten (z.B. [141]) Wert auf die Unterscheidung der Begriffe *bond* im Sinne des Konzepts der chemischen Bindung und *bonded* im Kontext der Observable des Bindungspfades, die sich nur schwer in die deutsche Sprache übertragen lassen.

te dar. Bei einem positiven Wert von $\tilde{L}(\mathbf{r})$ (die rechte Seite von Gleichung 2.22 ist damit negativ) wiegt die potentielle Energiedichte an diesem Punkt die kinetische Energiedichte auf und die Elektronen sind lokal konzentriert. Dieser Zusammenhang wird in Abschnitt 2.5 genutzt um die Schalenstruktur von Atomen darzustellen.

Die oben skizzierten Grundlagen der QTAIM sind immer wieder Gegenstand für die Diskussionen von aktueller Literatur [147–154]. Eine strittige Frage ist, ob die ZFS nach Gleichung 2.19 eindeutig definiert ist, oder ob sich nicht für eine andere Oberfläche die Bedingung 2.18 erfüllen lässt. Neben diesen Diskussionen lässt sich noch eine weitere Schwachstelle der QTAIM ausmachen. Bei der oben geführten Diskussion wurden die kinetischen Energieoperatoren der nicht-relativistischen Schrödingergleichung [2–5] verwendet. Wenn relativistische Effekte bei einem System eine Rolle spielen, ist die Wahl des kinetischen Energieoperators nicht mehr eindeutig. [155] Da die Herleitung der QTAIM stark mit dem Operator der kinetischen Energie verknüpft ist, muss die Herleitung im Rahmen der Dirac-Gleichung [156, 157] oder geeigneter quasi-relativistischer Näherungen nicht ohne weiteres möglich sein. Bei der Verwendung des skalaren ZORA-Operators [158–161] wird das atomare Volumen nach wie vor durch die ZFS begrenzt, [162] wodurch hier die QTAIM weiter verwendet werden darf. Auch wenn eine ähnliche Ableitung für vierkomponentige Methoden nicht existiert, [163] kann die Analyse der Topologie des Skalarfeldes $\rho(\mathbf{r})$ durchgeführt werden. Speziell die zweite Ableitung $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ lässt sich auch geometrisch interpretieren. Wenn $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ der Mittelwert der Elektronendichte in einer Kugel mit Radius τ ist, dann kann der Unterschied

$$\rho(\mathbf{r}) - \bar{\rho}(\mathbf{r}) = -\frac{\tau^2}{10} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

zu der Elektronendichte zum Mittelwert beschrieben werden. [164] Wenn die Elektronendichte höher als der Mittelwert um den Punkt ist, dann ist die Elektronendichte an dieser Position lokal konzentriert, was nach Gleichung 2.23 einem positiven Wert von $\tilde{L}(\mathbf{r})$ entspricht. Diese Interpretation von $\tilde{L}(\mathbf{r})$ ist für jedes Skalarfeld gültig und somit ist sie unabhängig davon, ob eine relativistische Korrektur bei der Bestimmung der Elektronendichteverteilung verwendet wurde. Allerdings lässt sich mit Gleichung 2.23 der Vorfaktor von 1/4 für $\tilde{L}(\mathbf{r})$ aus Gleichung 2.14 nicht mehr rechtfertigen. Daher wird der gängigen Praxis in der Literatur folgend im Rahmen dieser Arbeit die Funktion

$$L(\mathbf{r}) = -\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

verwendet um zu beschreiben, ob die Elektronen lokal konzentriert sind.

2.2.2 Weitere Konzepte

Neben den bereits beschriebenen Bader-Atomen gibt es in der Literatur noch weitere Ansätze ein Atom in einem Molekül zu definieren. Dabei lassen sich die verschiedenen Vorschläge für die Bestimmung von atomaren Ladungen in vier Gruppen aufteilen. [165]

In die erste Gruppe fallen intuitive Ansätze, die auf einem empirischen Zusammenhang zwischen einer Observable und der atomaren Ladung beruhen und bei denen kein Bezug zur Quantenmechanik notwendig ist. Verbreitete Modelle sind die *partial equalization of orbital electronegativity* [166], die auf einem Zusammenhang zwischen der Elektronegativität eines Atoms und seiner Ladung basiert sowie dessen Erweiterung zu den *geometry-dependent atomic charges* (GDAC) [167] oder dem Ladungsausgleichmodell (QEq) [168].

In der zweiten Klasse bestimmt man die atomaren Ladungen aus der Partitionierung der Wellenfunktion. Eine weit verbreitete Methode bei quantenchemischen Rechnungen mit atomzentrierten Basisfunktionen stellen die Mulliken-Ladungen dar. [169–172] Dabei müssen aber die Zweizentren-Terme auf die jeweiligen Atome aufgeteilt werden, was durch die Verwendung von orthonormalen Basisfunktionen wie im Verfahren von Löwdin nicht der Fall ist. [173, 174] Eine weitere Methode ist die natürliche Populationsanalyse (NPA) [175], die bei der Verwendung von großen Basissätzen meist zu stabileren Ladungen konvergiert. [165] Allerdings sind die Ergebnisse bei allen Ladungen dieser Klasse stark vom Basissatz abhängig [165] und sie sind nur in der Theorie zugänglich.

Im Gegensatz dazu beruhen die Ladungen bei Modellen der Klasse drei auf einer Observablen: So wird für den *generalized atomic polar tensor* [176] das Dipolmoment herangezogen und für die *charges from electrostatic potentials* (CHELPG) [177] oder die *restricted electrostatic potentials* (RESP) [178] wird das elektrostatische Potential [179] verwendet. Im Rahmen der in Abschnitt 2.2.1 vorgestellten QTAIM oder den DDEC-Atomen (*density derived electrostatic and chemical*) [180] wird die Elektronendichte herangezogen. Diese kann im dreidimensionalen Raum ebenfalls durch Voronoi-Polyeder [181] eingeteilt werden, für die sich gezeigt hat, dass der Unterschied zwischen der Elektronendichte des Moleküls und des Promoleküls (man spricht hier von der *Voronoi deformation density*, VDD), also die Summe der Elektronendichte der freien Atome, mit den Mulliken-Ladungen vergleichbare Ergebnisse liefert. [182] Eine weitere Möglichkeit ist die Entwicklung der Elektronendichte in Einzentren-Terme, wie es bei dem Multipol-Modell für eine experimentelle Bestimmung der Elektronendichteverteilung verwendet wird

(siehe Abschnitt 2.3). Ein ähnliches Verfahren wird auch im Programmpaket ADF verwendet um das Austausch-Korrelations-Potential effizienter zu berechnen, wodurch sich automatisch auch Ladungen und Multipolmomente der einzelnen Atome berechnen lassen. [183]

In der Klasse vier ist der Ausgangspunkt eine Ladung der Klasse zwei oder drei, die in einer semi-empirischen Prozedur optimiert wird um möglichst gut mit einer Observable übereinzustimmen. Bekannte Vertreter dieser Klasse sind *charge model 1* (CM1) [184], CM2 [185, 186] und CM3 [187]. Diese Art von Ladungen wird in der Regel in der Kombination mit einem semi-empirischen Hamilton-Operator verwendet und ist im Rahmen dieser Arbeit daher nicht von Bedeutung.

Diese Aufzählung ließe sich noch fortsetzen, aber im Folgenden sollen die Partitionierungsmethoden erläutert werden, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden, wobei alle vorgestellten Methoden auf der Partitionierung der Elektronendichte beruhen. Eine Möglichkeit stellt hierbei die Einteilung der Atome nach der Methode von Becke [188] dar. Dabei wird der Raum in sich überlappende Bereiche eingeteilt, wobei es sich zunächst um eine rein mathematische Zerlegung in atomzentrierte Grids handelt. Zunächst wird bei der Becke-Partitionierung das Molekül in Atompaare zerlegt und die Koordinate

$$\mu_{AB} = \frac{r_A - r_B}{R_{AB}} \quad (2.25)$$

aus dem Abstand r_A bzw. r_B zum Atomkern A bzw. B und dem Abstand der Atomkerne R_{AB} berechnet. Die Gewichtung

$$w_A = \frac{P_A(\mathbf{r})}{\sum_B P_B(\mathbf{r})} \quad (2.26)$$

wird aus dem Verhältnis der sogenannten *cell function*

$$P_i(\mathbf{r}) = \prod_{i \neq j} s(\mu_{ij}) \quad (2.27)$$

eines Atoms A zu der Summe über alle Atome berechnet. Die Funktion $s(\mu_{ij})$ wird *cutoff profile* genannt. Verwendet man dafür eine Stufenfunktion, ergeben sich daraus die Voronoi-Polyeder und die Atome überlappen sich nicht. Becke hat die Funktion

$$s(\mu_{ij}) = \frac{1}{2}[1 - f^k(\mu_{ij})] \quad (2.28)$$

als *cutoff profile* vorgeschlagen, wobei $f^k(\mu_{ij})$ durch mehrmaliges Anwenden der Funktion

$$f^1(\mu_{ij}) = \frac{3}{2}\mu_{ij} - \frac{1}{2}\mu_{ij}^3 \quad (2.29)$$

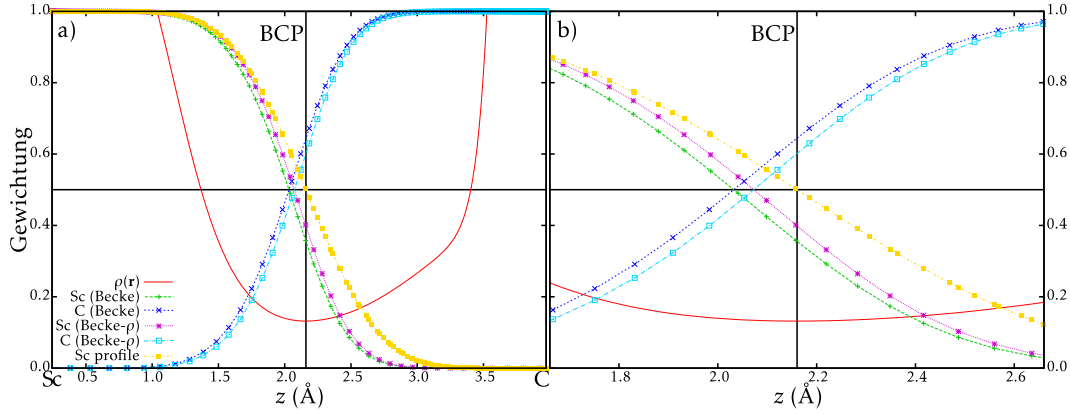


Abbildung 2.1: Vergleich der Gewichtungsfunktion der Becke- mit der Becke- ρ -Partitionierung sowie der Bader-Atome am Beispiel von $[\text{Sc}(\text{CH}_3)]^{2+}$ entlang der dreizähligen Achse des Moleküls. Das Sc bzw. C Atom befindet sich am linken bzw. rechten Rand des Ausschnitts in a, während in b der Bereich um den BCP vergrößert dargestellt wird.

auf sich selbst entsteht und in der Regel $k = 3$ verwendet wird. Dabei sind sowohl das *cutoff profile* als auch die Gewichtung an den Atompositionen der anderen Atome null und an der eigenen Atomposition eins. Bei dieser Zerlegung handelt es sich eigentlich um eine Zerlegung in atomzentrierte Grids, die zunächst keine chemische Bedeutung haben. Daher wurde bereits von Becke vorgeschlagen, das *cutoff profile* über den Slater-Bragg-Radius [189, 190] an die tatsächliche Atomgröße anzupassen. Dafür wird die Koordinatentransformation

$$v_{ij} = \mu_{ij} + a_{ij}(1 - \mu_{ij}^2) \quad (2.30)$$

eingeführt, wobei der Parameter

$$a_{ij} = 0.25(1 - \chi_{ij}^2)/\chi_{ij}^2 \quad (2.31)$$

aus dem Verhältnis der Slater-Bragg-Radien $\chi_{ij} = R_i^{SB}/R_j^{SB}$ berechnet wird und anschließend in das *cutoff profile* eingesetzt wird. Im Falle einer homonuklearen Verbindung gilt $v_{ij} = \mu_{ij}$ und die Atome werden wie in der ursprünglichen Methode in der Mitte geteilt.

Eine solche Anpassung der Atomgröße ist aber immer noch nicht sensitiv gegenüber der chemische Umgebung, weshalb vorgeschlagen wurde, die Größe des Atoms über die Extremstellen der Elektronendichte entlang der Verbindungsline der Atomkerne abzuschätzen. [191] Dieses Verfahren wird in der Literatur als

Becke- ρ -Partitionierung bezeichnet. [192] Dabei hat sich gezeigt, dass die atomaren Eigenschaften mit denen der Bader-Atome vergleichbar sind. [193–195] Dies ist nicht verwunderlich, da man sich die Becke- ρ -Atome als sich überlappende Bader-Atome vorstellen kann. Es wurde aber bereits ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem explizit die kritischen Punkte in der Elektronendichteverteilung (siehe Abschnitt 2.2.1) verwendet werden, wobei für unterschiedliche Bindungspartner auch unterschiedliche Abstände in der Gewichtung verwendet werden. [194] Dabei hat das *cutoff profile* am BCP den Wert 0.5, was bedeutet, dass die Elektronendichte zu gleichen Teilen zwischen den Atomen aufgeteilt wird. Allerdings muss in Molekülen mit mehr als zwei Atomen die endgültige Gewichtung nicht mit dem *cutoff profile* übereinstimmen (siehe Abbildung 2.1). In dem gezeigten Beispiel $[\text{Sc}(\text{CH}_3)]^{2+}$ sind die Ladungen für das Sc Atom (+2.48 für Becke bzw. +2.44 für Becke- ρ , siehe auch Tabelle A.5 im Anhang) vergleichbar, für das C-Atom unterscheiden sie sich aber deutlich (+0.93 für Becke bzw. -0.14 für Becke- ρ), wobei nur die negative Ladung der Becke- ρ -Partitionierung mit den anderen Modellen für die Ladung (z.B. -0.27 aus der *Voronoi Deformation Density*) übereinstimmt.

Eine andere Möglichkeit überlappende Atome in Molekülen zu definieren ist die sogenannte Stockholder-Methode (zum Teil auch nach ihrem Erfinder Hirshfeld-Atome genannt). [196] Zunächst wird die Elektronendichte des Promoleküls

$$\rho^0(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \rho_i^0(\mathbf{r}) \quad (2.32)$$

aus der Summe der Elektronendichte der freien Atome $\rho_i^0(\mathbf{r})$ berechnet. In der Elektronendichte des Promoleküls sind keinerlei Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Atomen enthalten, aber es lässt sich bestimmen, welcher Anteil

$$w_i(\mathbf{r}) = \frac{\rho_i^0(\mathbf{r})}{\rho^0(\mathbf{r})} \quad (2.33)$$

der Gesamtelektronendichte des Promoleküls von dem i -ten Atom stammt. Unter der Annahme, dass dieser Anteil $w_i(\mathbf{r})$ an der Gesamtelektronendichte im Molekül erhalten bleibt, lassen sich die Stockholder-Ladungen berechnen. [197] Die Stockholder-Partitionierung des Moleküls $[\text{Sc}(\text{CH}_3)]^{2+}$ wird in Abschnitt 2.4.2 im Detail dargestellt.

Dabei sind die Atome überlappend und es gibt keine feste Grenze zwischen ihnen, wie es durch die ZFS der Bader-Atome der Fall ist. Allerdings kann man für die Stockholder-Atome ebenfalls eine feste Grenze definieren, und zwar diejenige, bei der die Gewichtung 1/2 beträgt. Man spricht in diesem Fall von der Hirshfeld-Oberfläche, [198] die in der Literatur häufiger betrachtet wird. [199–204] Wird

die Hirshfeld-Oberfläche verwendet um die Elektronendichte ausschließlich einem Atom zuzuordnen, spricht man auch von dominanten Hirshfeld-Atomen, die zum Beispiel für die Dispersionskorrektur im Rahmen der DDsC (*density-dependent dispersion correction*) benutzt werden können. [205]

Allerdings hängt diese Methode von der Wahl der Referenz, also dem Promolekül, ab. Das oben betrachtete Modellsystem $[\text{Sc}(\text{CH}_3)]^{2+}$ besitzt als Dikation 28 Elektronen, während das Promolekül als Summe der freien Atome 30 Elektronen enthält. In diesem Beispiel ist es also sinnvoll, das Promolekül aus Ionen zusammenzusetzen. Zunächst ist aber nicht eindeutig bestimmt, welche Atome durch Ionen ersetzt werden sollen und welche Ladung diese haben sollen. Es konnte aber gezeigt werden, dass das Promolekül aus denjenigen Ionen bestehen soll, die die gleiche Ladung besitzen wie die Atome im Molekül.[206] Darauf aufbauend wurde ein iteratives Verfahren vorgeschlagen um die sogenannten Hirshfeld-I-Ladungen zu bestimmen. [207] Zu Beginn (in der nullten Iteration) werden zunächst die gewöhnlichen Stockholder-Ladungen bestimmt. Anschließend wird eine neue Elektronendichte des Promoleküls berechnet, wozu die Elektronendichte der atomaren Beiträge im Promolekül aus den freien Ionen mit ganzzahliger Ladung interpoliert wird. Mit dieser neuen atomaren Elektronendichte werden erneut die Ladungen berechnet. Dieses Verfahren wird solange wiederholt, bis die Ladungen konvergiert sind. Mit dieser Methode lassen sich auch atomare Ladungen geladener Moleküle berechnen, denn nach der ersten Interpolation der Elektronendichte des Promoleküls hat dieses automatisch die gleiche Anzahl an Elektronen wie das Molekül. Die dadurch berechneten Ladungen hängen praktisch nicht von dem verwendeten Basissatz ab. [208] Auch wenn die Hirshfeld-I-Atome ursprünglich für Moleküle definiert sind, so lassen sie sich auch auf Festkörper übertragen (siehe auch Abschnitt 2.4). [209] Allerdings überschätzen die Hirshfeld-I-Ladungen im Festkörper oft die Polarität der Verbindung, [180, 210–212] weshalb eine erweiterte Version (Hirshfeld-E) [213] vorgeschlagen wurde, bei der die Elektronendichte der Atome des Promoleküls durch die sphärisch-gemittelte Fukui-Funktion [214, 215] ausgedrückt wird. Eine weitere Alternative sind die sogenannten iterierten Stockholder-Atome (ISA), [216, 217] bei denen die Elektronendichte der Atome im Molekül numerisch auf einem Grid berechnet wird. Bei der Bestimmung der Stockholder-Ladungen werden diese automatisch ermittelt, wenn die Integration in Kugelkoordinaten durchgeführt wird. Denn durch die angulare Integration wird die sphärisch-gemittelte Elektronendichte des Stockholder-Atoms berechnet. Mit dieser Elektronendichte lässt sich ein zu dem der Hirshfeld-I-Ladungen analo-

ges Verfahren durchführen.

2.3 Die Bestimmung der Elektronendichteverteilung aus Röntgen-Strukturfaktoren

Werden Röntgenstrahlen kohärent an der Elektronenhülle einer Verbindung gestreut, können die Positionen und Intensitäten der Bragg-Reflexe gemessen werden. Die Möglichkeit „[...] die besondere Anordnung der Elektronen im Atom experimentell festzustellen“ [22] wurde bereits von Bragg [16] experimentell am Beispiel des (222) Reflexes in Diamant bestätigt. [218] Die Informationen über die elektronische Struktur der Verbindung lassen sich allerdings nicht direkt aus den Strukturfaktoren extrahieren, da anstelle des im allgemeinen komplexwertigen Strukturfaktors dessen Betragsquadrat ermittelt wird. Zunächst muss dieses sogenannte Phasenproblem gelöst werden, was meistens durch die Aufstellung und Verfeinerung eines Strukturmodells erfolgt. Im Falle eines Standardstrukturmodells wird das Modell aus nicht wechselwirkenden Atomen zusammengesetzt (*independent atom model*, IAM). Ein solches IAM ist in der Physik, Chemie und den Materialwissenschaften weit verbreitet, [219] es enthält aber keine Informationen über den Einfluss von interatomaren Wechselwirkungen wie z.B. chemischer Bindungen auf die Elektronendichteverteilung.

Die Vernachlässigung dieser Effekte führt zu den sogenannten *asphericity shifts* und kann einen signifikanten Einfluss auf das Strukturmodell haben, da die bindende Elektronendichte einer kovalenten Bindung oder Elektronendichte eines freien Elektronenpaares besser beschrieben werden, wenn das sphärische Atom aus seiner eigentlichen Position verschoben wird. [47, 220–222] Um Atompositionen zu erhalten, die besser mit denen aus Neutronenexperimenten übereinstimmen, muss man die Atomformfaktoren der nicht wechselwirkenden Atome durch solche ersetzen, die eine Deformation zulassen. Eine Möglichkeit ist das sogenannte *Hirshfeld atom refinement* (HAR), [223–226] welches zum Beispiel im Programmpaket Tonto implementiert ist. [227] Dabei werden aus der (meist molekularen) Gesamtelektronendichteverteilung des Systems die Elektronendichte der Hirshfeld-Atome (siehe Abschnitt 2.2.2) sowie deren Strukturfaktoren berechnet. Mit diesen asphärischen Atomformfaktoren lassen sich nun sehr genaue Atompositionen bestimmen. Eine andere Alternative ist die Verwendung von Datenbanken wie INVARIOM, bei der die Atome durch eine Multipolentwicklung beschrieben werden. [228, 229] Dabei werden die Multipolparameter von Atomen in einer ähnlichen Umgebung

2.3 Die Bestimmung der Elektronendichteverteilung aus Röntgen-Strukturfaktoren

zunächst gegen theoretische Strukturfaktordaten gefittet und für die Auswertung übernommen. [230, 231]

Diese beiden Methoden liefern in der Regel genauere Atompositionen als das IAM, aber bei beiden wird die Deformation der Elektronendichteverteilung nicht aus den gemessenen Strukturfaktoren extrahiert, sondern es handelt sich um zusätzliche Informationen, die zur Auswertung bereit gestellt werden. Der INVARIOM-Ansatz lässt sich dahingehend erweitern, da er eng mit der gängigen Methode zur Beschreibung der Elektronendichte aus dem Experiment, einem Multipol-Modell, verknüpft ist [232] und dessen Multipolparameter auch an das Experiment angepasst werden können. [233]

2.3.1 Das *spherical atom*- κ -Modell

Der Ausgangspunkt des *spherical atom*- κ -Modell stellt das IAM dar, bei dem die Gesamtelektronendichte des Moleküls oder Festkörpers durch die Superposition der Elektronendichte nicht wechselwirkender Atome beschrieben wird. Durch die Zerlegung in Pseudoatome wird der Strukturfaktor

$$\mathbf{F}(\mathbf{H}) = \sum_i f_i(\mathbf{H}) e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \quad (2.34)$$

aus dem Atomformfaktor $f_i(\mathbf{H})$ und einem Phasenfaktor, welcher lediglich von der Atomposition im Realraum \mathbf{R}_i abhängt, berechnet. Da die Beschreibung der Gesamtelektronendichte durch freie Atome jedoch Schwächen aufweist, kann das IAM erweitert werden, so dass auch Deformationen der atomaren Elektronendichte erlaubt werden. Im Fall des *spherical atom*- κ -Modells [234, 235] werden sphärisch symmetrische Deformationen zugelassen. Die atomare Elektronendichteverteilung der freien Atome

$$\rho_{at}(r) = P_c \rho_c(r) + P_v \kappa_v^3 \rho_v(\kappa_v, r) \quad (2.35)$$

wird in einen *core*- ($\rho_c(r)$) und einen Valenzteil ($\rho_v(r)$) aufgeteilt. Die Besetzungsfaktoren P_c und P_v ergeben sich aus den Besetzungen der Orbitale. Während P_c während der Verfeinerung fest gehalten wird, kann P_v an die experimentell gemessenen Strukturfaktoren angepasst werden. Der Faktor P_v beschreibt dann den Ladungsübertrag einer ionischen Bindung, welcher meist von einer radialen Skalierung der Elektronendichte begleitet wird. Dieser Effekt wird mit dem κ_v -Parameter beschrieben, der bei einem Wert größer 1 eine Kontraktion bzw. bei einem Wert kleiner 1 eine Expansion bezogen auf ein Referenzatom beschreibt. Werden für die Berechnung der atomaren Elektronendichten zum Beispiel die atomaren Wellenfunktionen der VM [236] Datenbank des Programmpakets XD [237] als Grundlage

verwendet, welche auf einer Quadrupel- ζ -Basis beruhen, [238] wie sie auch in ADF implementiert ist, besteht der Radialteil

$$R_n(\kappa_v, r) = N r^{n-1} e^{-\kappa_v \zeta r} \quad (2.36)$$

aus Slater-artigen Funktionen. Durch den κ -Parameter ist somit eine radiale Skalierung analog zum Slater-Konzept möglich. [239, 240] Mit Hilfe des *spherical atom*- κ -Modells können somit Eigenschaften wie das Dipolmoment einer Verbindung mit Hilfe von Röntgen-Diffraktionsexperimenten bestimmt werden. [241] Allerdings bleibt die Einschränkung bestehen, dass eine asphärische Deformation der Elektronendichte nicht beschrieben werden kann. Die dahingehende Verallgemeinerung von Gleichung 2.35 soll daher im Folgenden diskutiert werden, wobei historisch betrachtet das in diesem Abschnitt vorgestellte *spherical atom*- κ -Modell ein Spezialfall des unten beschriebenen Ansatzes darstellt.

2.3.2 Das Hansen-Coppens-Modell

Eine erste systematische Studie der (asphärischen) Deformation der Elektronendichteverteilung von Diamant, Silizium und Germanium aus Diffraktionsdaten wurde von Dawson durchgeführt, wobei auf Grund der Symmetrie *cubic harmonics* für die Beschreibung der asphärischen Beiträge zur Gesamtelektronendichteverteilung verwendet wurde. [29, 30, 32–35] Eine davon unabhängig entwickelte Version der Multipolentwicklung der Elektronendichte wurde in ihrer endgültigen Fassung 1968 von Kurki-Suonio publiziert. [36] Dabei werden die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators als Radialfunktionen verwendet, da deren Fourier-Transformierte leicht zu berechnen ist. Später wurde von Stewart eine weitere Version der Multipolentwicklung vorgeschlagen, [44] die nun auf einer Faltung einer statischen Elektronendichte mit der thermischen Bewegung beruht. [242] Für die Beschreibung der statischen Elektronendichte werden Slaterfunktionen als Radialteil verwendet und eine Bestimmung molekularer Eigenschaften aus dem Modell ist möglich. [243] Auf diesem Multipol-Modell von Stewart baut das heute weit verbreitete Hansen-Coppens-Modell auf, [53] das auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird.

Im Gegensatz zum IAM oder dem *spherical atom*- κ -Modell setzt sich der Strukturfaktor $\mathbf{F}(\mathbf{H})$ des Modells nicht nur aus sphärisch symmetrischen Beiträgen zusammen, sondern die Elektronendichte eines Pseudoatoms

$$\rho_{at}(\mathbf{r}) = P_c \rho_c(r) + P_v \kappa_v^3 \rho_v(\kappa_v, r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} (\kappa'_l)^3 R_l(\kappa'_l, r) \sum_{m=-l}^l P_{lm} d_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.37)$$

2.3 Die Bestimmung der Elektronendichteverteilung aus Röntgen-Strukturfaktoren

enthält neben den Beiträgen des *spherical atom- κ* -Modells aus Gleichung 2.35 einen zusätzlichen dritten Term auf der rechten Seite, der die asphärische Verteilung der atomaren Elektronendichte beschreibt. Für den Radialteil

$$R_l(\kappa'_l, r) = \frac{\zeta^{n_l+3}}{(n_l+2)!} (\kappa'_l)^3 (\kappa'_l r)^{n_l} e^{-\kappa'_l \zeta r} \quad (2.38)$$

werden radial knotenlose single- ζ -Funktionen verwendet, die durch einen weiteren Parameter κ'_l für jede Quantenzahl l radial skaliert werden können. Der Koeffizient n_l aus Gleichung 2.38 muss die Bedingung $n_l \geq l$ erfüllen, da sonst die Poisson-Gleichung an der Atomposition verletzt wird. [44] Der Exponent ζ basiert im Falle der Datenbank von Clementi *et al.* [244] auf energieoptimierten atomaren single- ζ -Funktionen [244, 245] oder wird wie in der Datenbank von Volkov und Macchi [236] durch eine Anpassung an die Elektronendichte des Atomorbitals einer DFT-Rechnung mit einer quadrupel- ζ -Basis bestimmt. Die Radialfunktion $R_l(\kappa'_l, r)$ besitzt bei

$$r_{max} = \frac{n_l}{\kappa'_l \zeta} \quad (2.39)$$

ein Maximum, dessen Position von den während der Verfeinerung festen Parametern ζ und n_l bzw. einem während der Verfeinerung veränderbaren Parameter κ'_l abhängt.

Die Parameter P_{lm} stellen die Gewichtungsfaktoren für den winkelabhängigen Teil in Gleichung 2.37 dar, für die reelle, dichtenormierte Kugelflächenfunktionen $d_{lm}(\theta, \phi)$ (im Folgenden als Multipole bezeichnet) verwendet werden. Diese Multipole werden aus den assoziierten Legendre-Polynomen $L_{l|m|}(\cos(\theta))$ gemäß

$$\begin{aligned} d_{lm}(\theta, \phi) &= N_{lm} L_{lm}(\cos(\theta)) \cos(m\phi) \quad \text{für } m \geq 0 \\ d_{lm}(\theta, \phi) &= N_{lm} L_{l|m|}(\cos(\theta)) \sin(m\phi) \quad \text{für } m < 0 \end{aligned} \quad (2.40)$$

konstruiert, wobei die Normierungskonstante N_{lm} so gewählt ist, dass

$$\begin{aligned} \int d\Omega |d_{lm}| &= 1 \quad \text{für } l = 0 \\ \int d\Omega |d_{lm}| &= 2 \quad \text{für } l > 0 \end{aligned} \quad (2.41)$$

erfüllt ist. Der Multipol d_{00} stellt einen weiteren sphärischen Beitrag zur Valenzelektronendichte dar, der auf ein Elektron normiert ist. Dessen Populationsparameter P_{00} weist bei einer Anpassung an experimentelle Daten eine starke Korrelation mit dem Parameter P_v der sphärisch symmetrischen Valenzelektronendichte ρ_v auf, weshalb er in experimentellen Ladungsdichtestudien nur selten benutzt wird.

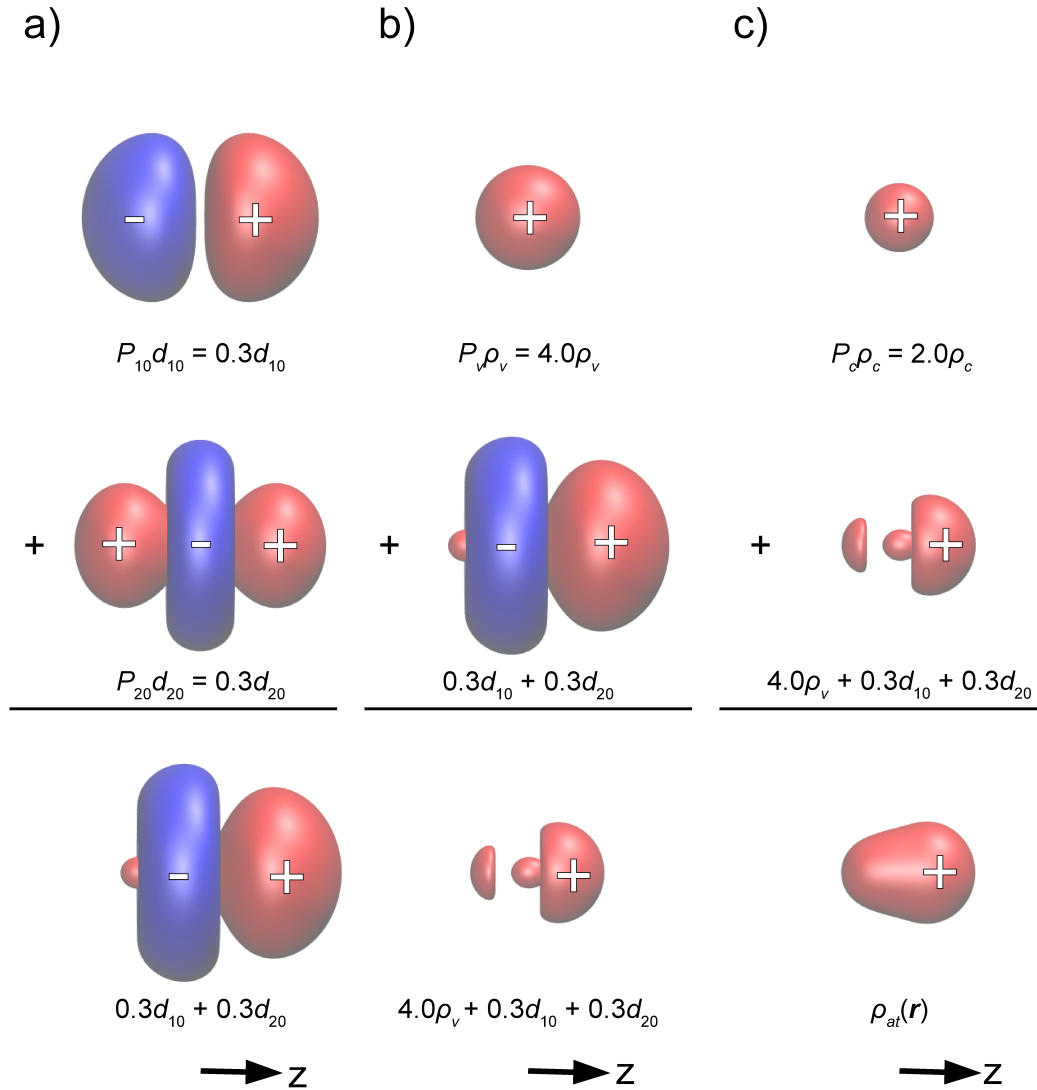


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Funktionsweise der einzelnen Beiträge zum HC-Modell am Beispiel eines Kohlenstoffatoms mit einem fiktiven Bindungspartner in z -Richtung: a) asphärische Valenzdeformation durch die Dichtefunktionen d_{10} und d_{20} ; b) Überlagerung der sphärischen Valenzelektronendichte $\rho_v(r)$ mit den Beiträgen der asphärischen Valenzdeformation zur Valenzelektronendichte; c) Konstruktion der Gesamtelektronendichte $\rho_{at}(r)$ des Pseudoatoms aus der Valenzelektronendichte sowie der Elektronendichte $\rho_c(r)$ der *core*-Elektronen. Positive Konturwerte in rot, negative in blau; Isokonturoberflächenwert: $0.01 \text{ au} \approx 0.068e\text{\AA}^{-3}$ in a) und $0.3d_{10} + 0.3d_{20}$ in b) bzw. $0.20 \text{ au} \approx 1.350e\text{\AA}^{-3}$ in b) (außer $0.3d_{10} + 0.3d_{20}$) und c); Abbildung nach [67].

2.3 Die Bestimmung der Elektronendichteverteilung aus Röntgen-Strukturfaktoren

Für alle weiteren Multipole bedeutet die Normierung auf den Wert zwei, dass ein Elektron von den negativen Bereichen des Multipols in die positiven verschoben wird.

Im Folgenden soll nun die Funktionsweise der einzelnen Beiträge² des HC-Modells in Gleichung 2.37 am Beispiel eines Kohlenstoffatoms mit einem hypothetischen Bindungspartner in z -Richtung veranschaulicht werden. In Abbildung 2.2a sind die asphärischen Beiträge zur Valenzelektronendichte (dritter Term auf der rechten Seite von Gleichung 2.37) am Beispiel der Multipole d_{10} und d_{20} dargestellt, die jeweils einen Populationsparameter von +0,3 besitzen. Die beiden Keulen des Multipols überlagern sich auf der dem Bindungspartner zugewandten *cis*-Seite konstruktiv und auf der dem Bindungspartner abgewandten *trans*-Seite destruktiv, weshalb in Summe der Beitrag auf der *cis*-Seite überwiegt. Durch die Überlagerung des Torus von d_{20} mit den Keulen des d_{10} verschiebt sich der Torus in der Linearkombination auf die *trans*-Seite. Wird die Summe dieser beiden Beiträge mit der sphärischen Valenz $\rho_v(\mathbf{r})$ (mit $P_v = 4$) überlagert (siehe Abbildung 2.2b), so ergibt sich die Valenzelektronendichte als die Summe des zweiten und des dritten Terms auf der rechten Seite von Gleichung 2.37. Diese Größe ist nun überall im dreidimensionalen Raum positiv³ und besteht im Valenzbereich aus zwei Keulen, wobei die auf der *cis*-Seite die stärkere ist. Im letzten Schritt wird die Valenzelektronendichte zu der Elektronendichte $\rho_c(\mathbf{r})$ der *core*-Elektronen addiert, wobei im Falle eines Kohlenstoffatoms $P_c = 2$ gilt. Die Elektronendichte des Pseudoatoms $\rho_{at}(\mathbf{r}) = \rho_c(\mathbf{r}) + \rho_v(\mathbf{r})$ zeigt nun keine lokalen Maxima im Valenzbereich, aber man erkennt eine deutliche Polarisierung der Elektronendichte auf die *cis*-Seite (siehe Abbildung 2.2c).

Dieses Beispiel verdeutlicht das Zusammenspiel der einzelnen Parameter des HC-Modells, wobei anzumerken ist, dass die Parameter P_c und P_v positiv sein müssen um eine physikalisch sinnvolle Gesamtelektronendichte zu erhalten. Die Werte der P_{lm} -Parameter können allerdings beliebige Werte annehmen, wodurch die Elektronendichte $\rho_{at}(\mathbf{r})$ auch in Richtung der *trans*-Seite hin polarisiert sein kann.

² Der Einfachheit halber wird für die radialen Skalierungsparameter κ_v und κ_l durchgehend der Wert 1 verwendet, da sich das qualitative Ergebnis, das hier vorgestellt wird, nicht wesentlich ändert, wenn die κ -Werte variiert werden.

³ Eigentlich muss nur die Gesamtelektronendichte nach der Addition der Beiträge aller Pseudoatome positiv sein. Für die Elektronendichteverteilung eines einzelnen Pseudoatoms muss dies nicht zwingend gelten, aber ein solches Szenario führt zu starken Korrelationen bei der Anpassung der Parameter an die experimentellen Strukturfaktordaten, weshalb man in der Regel auf dieses strengere Kriterium achtet. Die gleichen Argumente gelten auch für die Valenzelektronendichte, wenn diese interpretiert werden soll.

2.4 Berechnung von Strukturfaktoren

Experimentelle Ladungsdichtestudien, bei denen die Elektronendichteverteilung aus den Röntgen-Strukturfaktoren mit Hilfe des HC-Modells extrahiert wird, beinhalten oft einen Vergleich der Topologie der Elektronendichte aus Theorie und Experiment. Ein direkter Vergleich der Elektronendichte wird oft dadurch erschwert, dass in beiden Fällen bestimmte Annahmen und Näherungen angewandt werden. Bei der Betrachtung der Elektronendichteverteilung aus der Theorie spielt die Beschreibung der Korrelation [246–252] sowie die Wahl des Basissatzes [253, 254] und des Modell-Hamilton-Operators zum Beispiel für die Beschreibung der relativistischen Effekte [255–261] eine entscheidende Rolle. Im Experiment hängt die Genauigkeit der Elektronendichte neben statistischen und systematischen Fehlern bei der Messung der Strukturfaktoren [262] im Wesentlichen von dem zur Rekonstruktion der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ verwendeten Modell ab. Im Experiment können außerdem nicht alle Bragg-Reflexe im reziproken Raum ermittelt werden, sondern nur diejenigen bis zu einer bestimmten Auflösung $\sin(\theta)/\lambda$, die im Extremfall von der Wellenlänge λ der verwendeten Röntgenstrahlung abhängt. Damit eng verknüpft ist die Beschreibung der thermischen Bewegung im Rahmen des HC-Modells, denn nur bei Datensätzen mit hinreichend hoher Auflösung ist eine präzise Entfaltung der statischen Elektronendichte von der thermischen Bewegung möglich. Daneben beeinflusst der Grad der MP-Entwicklung l_{max} sowie die im HC-Modell zu Grunde liegenden *single*- ζ -Radialfunktionen die Genauigkeit der experimentell bestimmten Elektronendichteverteilung.

Um die Auswirkungen der Näherungen und Fehler auf den direkten Vergleich der Elektronendichte aus der Theorie und einem Multipolmodell zu betrachten, wird das HC-Modell für die Beschreibung von statischen, theoretischen Strukturfaktoren verwendet. [263–266] Die dazu notwendigen Strukturfaktoren $\mathbf{F}(\mathbf{H})$ lassen sich mit Hilfe der Fourier-Transformation (FT)

$$\mathbf{F}(\mathbf{H}) = \int_V d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} = F(\mathbf{H}) e^{i\phi} \quad (2.42)$$

aus der in der Theorie bestimmten Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ in der Elementarzelle mit Volumen V berechnen. Dabei ist $\mathbf{F}(\mathbf{H})$ ein Vektor in der komplexen Zahlenebene und besteht somit aus einem Betrag $F(\mathbf{H}) = |\mathbf{F}(\mathbf{H})|$ und einer Phase ϕ . Durch die Diffraktion von Röntgenstrahlen lässt sich experimentell nur die Intensität $I \propto |\mathbf{F}(\mathbf{H})|^2$ bestimmen, während die Phase nicht bestimmt werden kann. Daher ist eine direkte Rekonstruktion der Elektronendichte aus den Strukturfaktoren mit Hilfe der

inversen Fourier-Transformation

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} \mathbf{F}(\mathbf{H}) e^{-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.43)$$

nicht möglich. Daher muss, wie bereits erwähnt, ein Modell an die gemessenen Strukturfaktoren angepasst werden um das sogenannte Phasenproblem zu lösen (siehe auch Abschnitt 2.3). Allerdings lässt sich auch aus den theoretischen Strukturfaktoren, bei denen die Phase bekannt ist, die Elektronendichte nicht mit ausreichender Genauigkeit direkt aus den Strukturfaktoren gewinnen. So wird z.B. die Elektronendichte von $[\text{Sc}(\text{CH}_3)]^{2+}$ (siehe Abbildung 2.3a) von den Abbrucheffekten der Fourier-Transformation dominiert und weist sowohl Bereiche mit positiven als auch negativen Werten von $\rho(\mathbf{r})$ auf. Der Grund für das Auftreten dieser Abbrucheffekte liegt in der begrenzten Anzahl der gemessenen bzw. berechneten Strukturfaktoren, welche nur bis zu einem Wert von $\sin(\theta)/\lambda$ bestimmt werden. [111] Bei θ handelt es sich hierbei um den Winkel, bei welchem ein Reflex nach der Bragg-Gleichung auftritt. Im Experiment ist die maximale Auflösung durch die Wellenlänge λ der Röntgenröhre vorgegeben, weshalb bei hoch auflösenden Messungen Röntgenquellen mit möglichst kurzer Wellenlänge, wie Ag- K_α -Strahlung bei Laborquellen bzw. die Röntgenstrahlung von Synchrotrons, verwendet werden. Auch wenn diese Grenze bei der Berechnung von Strukturfaktoren formal nicht besteht, lässt sich die Fourier-Transformation der Elektronendichte in der Praxis dennoch nur bis zu einer bestimmten, wenn auch meist willkürlich gewählten Auflösung durchführen. In Abbildung 2.3 wurde $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ verwendet, was in etwa der *limiting sphere* einer Röntgenröhre aus Silber entspricht. Für eine erste Abschätzung, bis zu welcher Auflösung man die Strukturfaktoren berechnen muss, damit keine signifikanten Abbrucheffekte mehr auftreten, wird im Folgenden der Atomformfaktor des Sc-Atoms betrachtet (siehe Abbildung 2.5 in Abschnitt 2.4.1). Damit eine Summe (in diesem Fall die inverse FT) konvergiert, ist es notwendig, dass die Glieder der Summe gegen null konvergieren. Dies ist allerdings für den Auflösungsbereich von $\sin(\theta)/\lambda < 10 \text{ \AA}^{-1}$ nicht der Fall und der Atomformfaktor ist deutlich von null verschieden. Im Gegensatz dazu ist die inverse FT einer Differenz zweier Sätze von Strukturfaktoren nicht von diesen Abbrucheffekten betroffen und die auflösungsabhängige Differenzelektronendichte

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} (F_o(\mathbf{H}) - F_c(\mathbf{H})) e^{i\phi_c} e^{-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.44)$$

zeigt einen glatten Verlauf (siehe Abbildung 2.3b,d). Dabei steht der Index *o* für *observed* und *c* für *calculated*, was der gängigen Notation im Experiment entspricht,

bei der man oft die gemessenen Strukturfaktoren mit Index (o) mit den berechneten des Modells (c) vergleicht. Allerdings lassen sich auf diese Weise beliebige Sätze von Strukturfaktoren mit einander vergleichen, zum Beispiel auch zwei berechnete. Dann ist auch die im Experiment übliche Näherung $\phi_o = \phi_c$ nicht notwendig und die Phase von F_o kann explizit berücksichtigt werden. Für Systeme mit Inversionssymmetrie stellt die Annahme, dass F_o die gleiche Phase wie F_c besitzt, keine signifikante Einschränkung dar. Aber für Systeme ohne Inversionssymmetrie ist der Fall anders und in der Differenzfourierkarte (siehe 2.3b) zeigt sich ein zweiter, sogenannter Geisterligand. Dieser verschwindet, wenn man die Phase von F_o explizit berücksichtigt (siehe 2.3c).

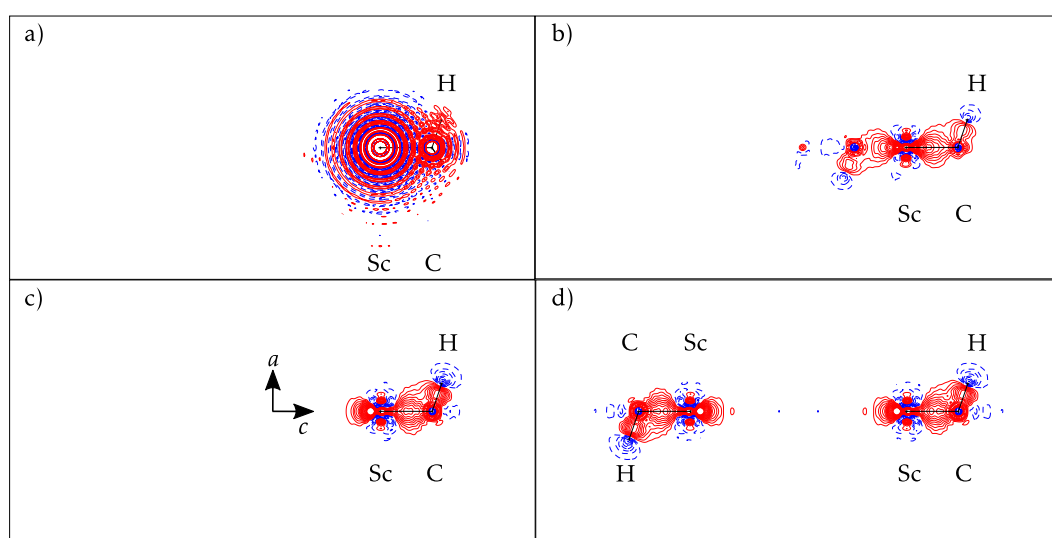


Abbildung 2.3: Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ durch die direkte FT der Strukturfaktoren (a); die Restelektronendichte $\Delta\rho(\mathbf{r})$ für ein Molekül in der Elementarzelle mit genäherten Phasen ($\phi_o = \phi_c$) (b) und exakten Phasen für ϕ_o (c); $\Delta\rho(\mathbf{r})$ für zwei zentrosymmetrisch angeordnete Moleküle in der Elementarzelle mit genäherten Phasen (d); jeweils aus statischen, berechneten Strukturfaktoren mit $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$. Konturwerte bei $\pm n \cdot 0.5 e \text{ \AA}^{-3}$ ($n = 1, 2, \dots 10$) in (a) und sonst $\pm n \cdot 0.05 e \text{ \AA}^{-3}$ ($n = 1, 2, \dots 19$), positive Werte als rote durchgezogene sowie negative Werte als blaue gestrichelte Linien.

Für molekulare Systeme bietet es sich jedoch an, ein zweites Molekül so anzuordnen, dass die Elektronendichte des so erhaltenen Dimers eine Inversionssymmetrie aufweist. Der Vorteil dieser Methode wird sichtbar, wenn man versucht, die Elektronendichte mit Hilfe eines Modells zu rekonstruieren. Denn zum Teil sind

die dafür verwendeten Programme für experimentelle Daten optimiert und ignorieren daher die Phase ϕ_0 . Da das zweite Molekül in der Elementarzelle lediglich dazu dient, eine Inversionssymmetrie zu erzeugen und nicht dazu, intermolekulare Wechselwirkungen zu untersuchen, kann man wie gewohnt ein einzelnes Molekül in der Gasphase berechnen. Aus dessen Elektronendichte $\rho_1(\mathbf{r})$ und der Elektronendichte des dazu invertierten Moleküls $\rho_{\bar{1}}(\mathbf{r}) = \rho_1(-\mathbf{r})$ lässt sich die Gesamtelektronendichte des Dimers

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_1(\mathbf{r}) + \rho_{\bar{1}}(\mathbf{r}) \quad (2.45)$$

erzeugen ohne das zweite Molekül explizit berechnet zu haben. Durch die Linearität der FT lässt sich der Strukturfaktor

$$\mathbf{F}(\mathbf{H}) = \int_V d\mathbf{r}(\rho_1(\mathbf{r}) + \rho_{\bar{1}}(\mathbf{r}))e^{2\pi i\mathbf{H}\cdot\mathbf{r}} = \mathbf{F}_1(\mathbf{H}) + \mathbf{F}_{\bar{1}}(\mathbf{H}) \quad (2.46)$$

in den Strukturfaktor des Moleküls $\mathbf{F}_1(\mathbf{H})$ und des symmetrieeerzeugten Moleküls $\mathbf{F}_{\bar{1}}(\mathbf{H})$ zerlegen. Der erste wird wie gewohnt berechnet, während auf Grund der Inversionssymmetrie für letzteren

$$\mathbf{F}_{\bar{1}}(\mathbf{H}) = \mathbf{F}_1(-\mathbf{H}) \quad (2.47)$$

gilt. Zusammen mit dem Friedel'schen Gesetz [267] ($\mathbf{F}_1(-\mathbf{H}) = \mathbf{F}_1^*(\mathbf{H})$) kann der gesamte Strukturfaktor gemäß

$$\mathbf{F}(\mathbf{H}) = \mathbf{F}_1(\mathbf{H}) + \mathbf{F}_1^*(\mathbf{H}) = |\mathbf{F}_1(\mathbf{H})|e^{i\phi_1} + |\mathbf{F}_1(\mathbf{H})|e^{-i\phi_1} = 2|\mathbf{F}_1(\mathbf{H})|\cos(\phi_1) \quad (2.48)$$

berechnet werden. Dabei verringert sich der Rechenaufwand im Vergleich zu einer expliziten Berücksichtigung des zweiten Moleküls näherungsweise um den Faktor zwei, da nur die Elektronendichte eines Moleküls berechnet und numerisch Fourier-transformiert werden muss. Die Restelektronendichtekarte (siehe Abbildung 2.3d) weist in einem solchen Fall keinen Geisterliganden mehr auf und ist mit der Restelektronendichtekarte, bei der die Phasen explizit berücksichtigt werden, vergleichbar. Auf Grund des verringerten Rechenaufwands wird diese Methode im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet um die Strukturfaktoren von Molekülen zu berechnen.

2.4.1 Numerische Integration für die Berechnung der Strukturfaktoren

Die Integration im Rahmen der Fourier-Transformation zur Berechnung der Strukturfaktoren kann für Programmpakete wie GAUSSIAN [268], ORCA [269] oder GAMESS [270, 271], die den Radialteil der Wellenfunktion in Gauß-Funktionen

(GTO) entwickeln, analytisch durchgeführt werden. Im Allgemeinen, wie etwa bei der Verwendung von Slater-Funktionen (STO) im Programmpaket ADF [272–274], muss die FT numerisch berechnet werden, da in der Elektronendichte Zweizentren-Therme enthalten sind, die sich nicht analytisch Fouriertransformieren lassen. Dazu wird die Elektronendichte zunächst in atomzentrierte, sich überlappende Grids zerlegt, was im verwendeten Programmpaket DENPROP [253] entweder über die Becke- [188] oder die Stockholder-Partitionierung [196] geschieht (siehe Abbildung 2.2.2). Prinzipiell sind aber auch noch weitere Partitionierungsverfahren wie das von Savin [275], Stratmann [276] oder eine der in Abschnitt 2.2.2 dargestellten Methoden möglich. Durch eine solche Partitionierung erhält man eine „atomare“ Elektronendichteverteilung $\rho_i(\mathbf{r})$, welchen nun numerisch integriert wird. Die angulare Integration⁴ wird auf einem Lebedev-Grid ausgeführt. [277–281] Mit einem Lebedev-Grid der Ordnung L können Kugelflächenfunktionen mit $l \leq L$ exakt integriert werden. [282] Für ein sphärisch symmetrisches Atom $l = 0$ reicht das kleinste verfügbare Lebedev-Grid der Ordnung 3 aus, um die Elektronendichte zu integrieren. Dies ändert sich, wenn die Elektronendichteverteilung nicht sphärisch symmetrisch ist und d -Orbitale ($l = 2$) am LCAO (*linear combinations of atomic orbitals*) beteiligt sind. Nach den Gaunt-Regeln [283] wird ein doppelt so hohes l der Kugelflächenfunktionen wie in der Wellenfunktion benötigt um in diesem Falle die Elektronendichte zu beschreiben. Betrachtet man z.B. die Kugelflächenfunktion $Y_{4,0}(\bar{\theta}, \bar{\phi}) \sin(\bar{\theta})$ (blaue Kurve in Abbildung 2.4a), wobei der zusätzliche Term $\sin(\bar{\theta})$ (schwarze Kurve) aus der Jacobi-Determinante in Kugelkoordinaten stammt und für jede Kugelflächenfunktion eine Nullstelle bei 0 bzw. π erzeugt, lässt sich ein Oszillieren der Funktion erkennen, die im offenen Intervall $(0, \pi)$ vier Knoten aufweist. Ein solches Oszillieren wird aber nicht nur von den Kugelflächenfunktionen hervorgerufen, sondern auch durch die komplexe Exponentialfunktion $e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}}$ der FT. Für ein Atom mit der Elektronendichte $\rho(r)$, welche sphärisch symmetrisch ist und damit ein Inversionszentrum aufweist, kann die angulare Integration über den Raumwinkel Ω bei der Berechnung des Atomformfaktors

$$f(H) = \int_0^\infty dr r^2 \rho(r) \int d\Omega \sin(\bar{\theta}) \cos(2\pi H r \cos(\bar{\theta})) =: \int_0^\infty dr r^2 \rho(r) \int d\Omega g(r, \bar{\theta}) \quad (2.49)$$

⁴ Die angularen Koordinaten des Realraums werden im Folgenden als $\bar{\theta}$ und $\bar{\phi}$ bezeichnet, um eine Verwechslung mit dem Beugungswinkel θ der Bragg-Gleichung bzw. der Phase ϕ der Strukturformfaktoren zu vermeiden.

analytisch ausgeführt werden, wobei der Imaginärteil auf Grund der Symmetrie vernachlässigt werden kann. Betrachtet man $g(r, \bar{\theta})$ auf der Einheitskugel ($r = 1$) (siehe Abbildung 2.4a), dann oszilliert die angular zu integrierende Funktion $g(r = 1, \bar{\theta})$. Die Zahl der Knoten steigt mit dem Wert von $\sin(\theta)/\lambda = H/2$ und beträgt im Intervall $(0, \pi)$ acht für $\sin(\theta)/\lambda = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. 16 bei $\sin(\theta)/\lambda = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$. Dabei ist $\pm \sin(\bar{\theta})$ die Einhüllende der Funktion $g(r = 1, \bar{\theta})$. Wenn sowohl eine Kugelflächenfunktion mit $l > 0$ als auch die komplexe Exponentialfunktion bei der Integration berücksichtigt werden müssen, wird die Abhängigkeit des Integranden $Y_{l,m}(\theta, \phi)g(r = 1, \bar{\theta})$ noch komplizierter. So weist die Funktion $Y_{4,0}(\bar{\theta}, \bar{\phi} = 0)g(r = 1, \bar{\theta})$ im Bereich $(0, \pi)$ 12 Knoten auf, von denen in vier Fällen zwei Knoten so Nahe zusammen liegen, dass sie nur schwer als einzelne Knoten zu erkennen sind. Somit wird mit steigendem $\sin(\theta)/\lambda$ eine höhere Ordnung des Lebedev-Grids benötigt, um die FT exakt auszuführen.

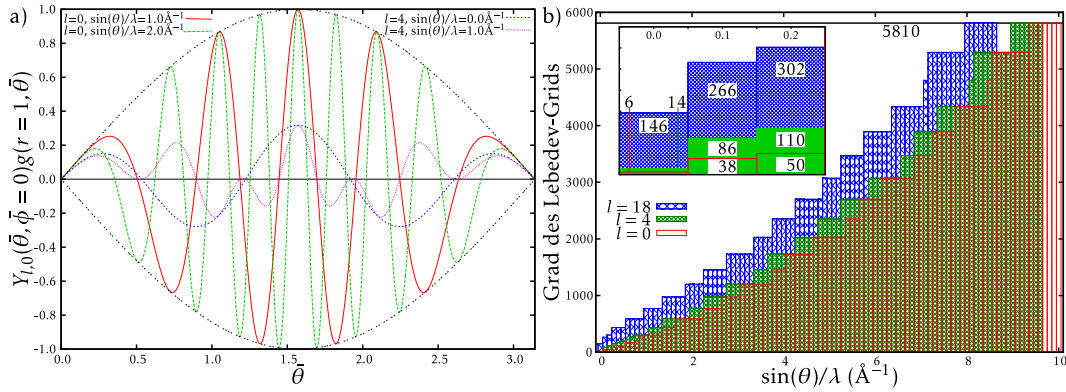


Abbildung 2.4: a) Integrand des Angularteils der Fourier-Transformation für verschiedene maximale Werte für $\sin(\theta)/\lambda = H/2$ und die Quantenzahl l , aufgetragen gegen den Winkel $\bar{\theta}$. Die dargestellt Funktion berechnet sich aus dem Produkt von $g(r = 1, \bar{\theta})$ (definiert in Gl. 2.49) und der Kugelflächenfunktion $Y_{l,0}(\bar{\theta}, \bar{\phi} = 0)$, wobei der erste Beitrag hier für den Wert $r = 1$ dargestellt wird und im Wesentlichen vom Beitrag des Realteils der komplexen Exponentialfunktion abhängt. b) Grad des Lebedev-Grids, das benötigt wird, um die angular Integration der FT mit einem absoluten Fehler von weniger als 10^{-8} durchzuführen. Die zusätzlich eingefügte Graphik stellt den Bereich von $\sin(\theta)/\lambda = 0.0$ bis 0.2 \AA^{-1} dar.

Um die mit steigendem $\sin(\theta)/\lambda$ steigende notwendige Genauigkeit der angularen Integration zu quantifizieren, wurde für diverse Werte von $\sin(\theta)/\lambda$ der Grad des Lebedev-Grids bestimmt, der benötigt wird um die Integration mit einer ab-

soluten Genauigkeit von 10^{-8} durchzuführen. [284] Dabei entspricht der Grad des Lebedev-Grids der Zahl der verwendeten Punkte und lässt sich näherungsweise mit $L(L+1)/3$ aus der Ordnung L berechnen. Für ein Atom werden, wie bereits erwähnt, mindestens sechs Punkte oder die dritte Ordnung benötigt, was man an dem Wert bei $\sin(\theta)/\lambda = 0\text{\AA}^{-1}$ in Abbildung 2.4b ablesen kann. Für die Elektronendichte eines d -Orbitals ($l = 4$) werden bereits 14 Punkte benötigt. Da in der Elektronendichte von Molekülen auch sogenannte Zweizentren-Terme auftreten, ist das höchste benötigte l nicht mehr durch die Gaunt-Regeln gegeben, die nur für Kugelflächenfunktionen an der selben Position gelten. Wenn man die Elektronendichte in Einzentren-Terme entwickelt, werden Kugelflächenfunktionen bis $l = 18$ benötigt um die Topologie der Elektronendichte an den kritischen Punkten richtig zu beschreiben. [265] Dadurch werden bereits mindestens 144 Punkte benötigt um die Zahl der Elektronen eines solchen Multipols zu integrieren.

Die Zahl des Grades für die exakte Integration steigt anschließend monoton an, wobei ein größeres l der Kugelflächenfunktion auch immer ein größeres Lebedev-Grid benötigt. Nur bei dem Atom ($l = 0$) kann die angulare Integration bis $\sin(\theta)/\lambda = 10.0\text{\AA}^{-1}$ exakt ausgeführt werden. Bei Molekülen, bei denen d -Orbitale zum LCAO beitragen, können solch hohe Werte von $\sin(\theta)/\lambda$ selbst mit dem größtmöglichen Lebedev-Grid des Grades 5810 nicht erreicht werden. Wenn in zukünftigen Studien die Strukturaktoren für solch hohe Auflösungen numerisch berechnet werden sollen, dann wird es unausweichlich sein, ein anderes Verfahren für die angulare Integration zu verwenden. Für experimentell zugängliche Auflösungen ist die numerische FT auf den Lebedev-Grids genau genug. So reichen für die maximale Auflösung von Ag- K_α -Strahlung ($\sin(\theta)/\lambda = 1.8\text{\AA}^{-1}$) 974 Punkte um die Integration der Kugelflächenfunktion mit $l = 18$ durchzuführen. Diese Abschätzung der benötigten Genauigkeit stellt aber nur eine Untergrenze des benötigten Grades des Lebedev-Grids dar, da sie lediglich die Einheitskugel betrachtet. Streng genommen müsste man das Produkt $r \cdot \sin(\theta)/\lambda$ betrachten, welches in Gleichung 2.49 auftritt. Demzufolge hat ein doppelt so großer Abstand zur Atomposition r den gleichen Effekt wie eine Verdopplung von $\sin(\theta)/\lambda$. Für den Radius r sind zwar prinzipiell Werte gegen ∞ möglich, diese müssen aber nicht betrachtet werden, da die Elektronendichte für hohe Werte von r nach null konvergiert. Der benötigte Grad des Lebedev-Grids für die numerische FT hängt dadurch auch von der Größe des Atoms ab und lässt sich somit nur schwer allgemein vorhersagen. Es lässt sich jedoch eine Obergrenze bestimmen, indem man den höchsten Wert von r des Grids der abschließenden radialen Integration verwendet. Dafür lässt sich zum Beispiel

das Verfahren von Mura und Knowles [285] oder die Näherungsformel von Gauß [286] wie in der Gauß-Tschebyscheff-Quadratur [287] in Kombination mit dem M4-Mapping [288] verwenden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde bevorzugt die Gauß-Legendre-Quadratur für die radiale Integration verwendet. Diese integriert eigentlich eine Funktion $f(x)$ im geschlossenen Intervall $x \in [-1, 1]$, wird aber durch die Koordinatentransformation

$$r = 0.5r_{BS} \frac{1+x}{1-x} \quad (2.50)$$

auf das Intervall $[0, \infty)$ gebracht. [188] Durch den Bragg-Slater-Radius r_{BS} [189, 190] wird das radiale Integrationsgrid auf die Größe des jeweiligen Atoms angepasst. Die Funktion wird dann an den Nullstellen des Legendre-Polynoms [289] bzw. an den sich daraus ergebenden Stellen r_i ausgewertet, wobei für jeden Punkt r_i die Gewichtung

$$w_i = \alpha_i \frac{r_{SB}}{(1-x_i)^2} \quad (2.51)$$

aus dem Gewichtungsfaktor α_i der gewöhnlichen Gauß-Legendre-Quadratur berechnet wird.

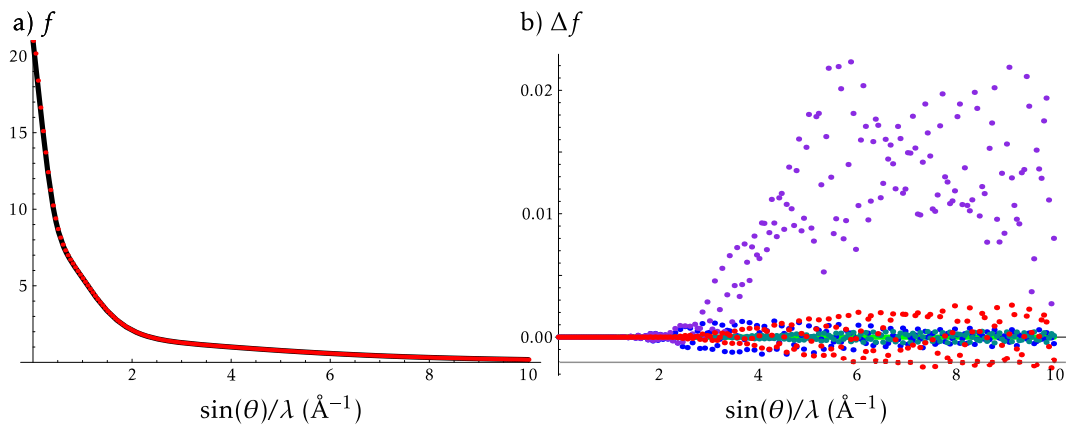


Abbildung 2.5: a) Der Atomformfaktor f des Sc-Atoms aus einer Rechnung mit ADF/QZ4P/B3LYP/ZORA aus einer analytischen FT (schwarze Linie) sowie aus einer FT mit einer numerischen Integration des Radialteils und einer analytischen angularen Integration (rote Punkte); b) Unterschied Δf zwischen der analytischen und der numerischen FT des Radialteils mit 200 radialen Punkten der Gesamtelektronendichte (rot), der am meisten kontrahierten s -Basisfunktion (grün) und der diffusesten s -Basisfunktion (blau) sowie mit 400 radialen Punkten (türkis) und mit einer numerischen angularen Integration auf einem Lebedev-Grid mit 5810 Punkten (lila, 200 radiale Punkte).

Eine solche numerische radiale Integration wird im Folgenden für das Sc-Atom durchgeführt, dessen Atomformfaktor in Abbildung 2.5a dargestellt ist. Dabei wurde die angulare Integration analytisch durchgeführt und anschließend wurde die radiale Integration

$$f(H) = \int_V dr r^2 \rho(r) \frac{2 \sin(2\pi H r)}{H r} \quad (2.52)$$

numerisch mit 200 Gridpunkten ausgewertet (rote Punkte in Abbildung 2.5). Der Vergleich mit der vollständig analytischen FT (schwarze Linie) zeigt zunächst eine gute Übereinstimmung des Atomformfaktors, allerdings auf einem sehr groben Maßstab. Daher wird im folgenden die Differenz des Atomformfaktors betrachtet um die Genauigkeit der numerischen radialen Integration abzuschätzen (siehe Abbildung 2.5b). Als Referenz wird dabei der Atomformfaktor aus der analytisch FT verwendet, der von dem Atomformfaktor aus der numerischen FT abgezogen wird. Sofern nichts anderes erwähnt wird, wurde die angulare Integration analytisch und anschließend die radiale Integration numerisch unter der Verwendung von 200 Gridpunkten durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass die numerische radiale Integration der Gesamtelektronendichte (rote Punkte in Abbildung 2.5b) bis etwas mehr als 2\AA^{-1} praktisch keine Abweichungen zeigt. Für höhere Auflösungen ergeben sich Unterschiede auf der dritten Nachkommastelle, die sowohl größer als auch kleiner als null sind. Um den Ursprung dieser Abweichung zu klären wurde die FT für einzelne Basisfunktionen (BFs) des Sc-Atoms durchgeführt, wobei die Elektronendichte auf 1 normiert ist. Dabei wurde die am stärksten kontrahierte (1s mit $\zeta = 98.00\text{au}^{-1}$) und die diffuseste (4s mit $\zeta = 0.74\text{au}^{-1}$) s-BF ausgewählt, wodurch man feststellen kann, in welchem Bereich, also in welchem Abstand vom Atom im Realraum, die Fehler der numerischen radialen Integration auftreten. Für die 1s-BF (grüne Punkte) zeigt sich, dass die numerische radiale Integration über den gesamten betrachteten Bereich des reziproken Raums genau ist. Für die 4s-BF (blaue Punkte) zeigt sich eine andere Situation, denn für die hohen Auflösungen weicht die numerische Rechnung deutlich vom exakten Wert ab. Dies ist erstaunlich, da der Beitrag dieser BF zum Atomformfaktor für diese Auflösungen verschwindend gering ist. Der Fehler des Atomformfaktors der 4s-BF lässt sich auch eindeutig auf die ungenügende numerische Integration zurückführen, denn eine numerische radiale Integration, bei der 400 Punkte verwendet wurden (türkise Punkte), zeigt kleinere Fehler und diese erst bei höheren Auflösungen. Diese treten erst in Bereichen größer 4\AA^{-1} auf, während die Abweichungen bei der numerischen radialen Integration mit 200 Punkten schon im Bereich um 2\AA^{-1} auftreten. Prinzipiell ließe sich auch hier wie bei der angularen Integration wieder die Zahl

der Punkte bestimmen, ab denen die numerische Integration genau wird. Allerdings zeigt sich, dass für die hohen Auflösungen nicht die radiale Integration der limitierende Faktor ist, sondern die angulare. Dies zeigt der Fehler des Atomformfaktors der 4s-BF, bei dem sowohl die radiale (200 Punkte) als auch die angulare Integration (5810 Punkte) numerisch durchgeführt wurde (lila Punkte). In dem Bereich bis etwa 3\AA^{-1} ist der Fehler auf die radiale Integration zurückzuführen, da sich die Werte kaum von denen mit der analytischen angularen Integration (blaue Punkte) unterscheiden. Für höhere Auflösungen dominiert aber der Fehler der numerischen angularen Integration und die Abweichung befindet sich bereits auf der zweiten Nachkommastelle. Somit ist der limitierende Faktor der numerischen FT die angulare Integration, vor allem wenn diffuse Beiträge zur Elektronendichte betrachtet werden. Die im Rahmen dieser Arbeit im Fokus stehenden Beiträge im kernnahen Bereich sind davon aber kaum betroffen. Außerdem lässt sich im experimentell zugänglichen Bereich die numerische Berechnung der Strukturfaktoren genau genug durchführen.

Eine solche numerische Berechnung der statischen Strukturfaktoren lässt sich nicht nur wie beschrieben für das Programmpaket ADF durchführen, sondern für jedes Programm wie zum Beispiel DIRAC [290], das die Elektronendichte an einem beliebigen Punkt im Realraum berechnen kann. Somit lässt sich das obige Verfahren auch von Molekülen auf Festkörper übertragen, die zum Beispiel mit dem FP-LAPW-Programm WIEN2K [291] berechnet werden. In solchen Fällen besitzt die Gesamtelektronendichte bereits die Translationssymmetrie, jedoch lässt sich die Gewichtung für ein Atom, das nun von unendlich vielen Atomen umgeben ist, nicht berechnen. Deshalb wird die Zahl der Atome, die zur Gewichtung beitragen, bei einem bestimmten Abstand abgeschnitten. Betrachtet man die Stockholder-Partitionierung, so erkennt man, dass die Beiträge der weit entfernten Atome zur Gewichtung verschwinden, da deren Elektronendichte bei großen Abständen gegen null konvergiert und man ohne einen Verlust der Genauigkeit die Beiträge von weit entfernten Atomen abschneiden kann. [209] Da für die Stockholder-Partitionierung die Atome mit der gleichen Methode wie der Festkörper berechnet werden sollen, liegt es nahe, die atomaren Rechnungen des jeweiligen Programmpakets zu verwenden. Diese werden im Falle von WIEN2K numerisch auf einem Grid berechnet, dessen größter Abstand zum Atom etwa 16 bohr beträgt und je nach verwendeten Parametern für jedes kristallographisch unabhängige Atom leicht unterschiedlich ist. Dies ermöglicht die Abschätzung des Abstandes, ab dem die Atome für die Gewichtung vernachlässigt werden können,

nämlich wenn der Abstand größer ist als die Summe des jeweils größten Abstandes des Grids der beteiligten Atome (etwa 32 bohr). Zur Berechnung der Gewichte der Stockholder-Partitionierung wird die Elektronendichte der Atome wenn nötig mit der Lagrange-Interpolation berechnet. [292] Mit der so generierten Gewichtung lässt sich die numerische FT durchführen, wobei die Simpson-Regel für die radiale Integration verwendet wird, die auch in WIEN2K benutzt wird.

2.4.2 Dynamische Strukturfaktoren

Die nach Gleichung 2.42 berechneten Strukturfaktoren werden als statisch bezeichnet, da sie aus der statischen Elektronendichte gewonnen werden. Im Experiment wird dagegen nur ein dynamischer Strukturfaktor $\mathbf{F}_{dyn}(\mathbf{H})$ gemessen, da die Atomkerne um ihre Ruhelage schwingen, wobei diese Bewegung bei steigender Temperatur in der Regel zunimmt. Um einen direkteren Vergleich der berechneten Strukturfaktoren mit gemessenen zu ermöglichen oder die Auswirkung der thermischen Bewegung auf die Topologie der Elektronendichte untersuchen zu können, [293] müssen dynamische Strukturfaktoren berechnet werden. Dazu geht man von der im Experiment wesentlichen zeitlich gemittelten Elektronendichte $\rho_{dyn}(\mathbf{r})$ aus, mit deren Hilfe sich der dynamische Strukturfaktor

$$\mathbf{F}_{dyn}(\mathbf{H}) = \int_V d\mathbf{r} \rho_{dyn}(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.53)$$

unter der Annahme starr schwingender Atome berechnen lässt. Zusätzlich wird vorausgesetzt, dass sich die dynamische Gesamtelektronendichteverteilung als Summe von atomaren Beiträgen

$$\rho_{i,dyn}(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{i,static}(\mathbf{r} - \mathbf{u}) P(\mathbf{u}) \quad (2.54)$$

schreiben lässt, welche durch eine Faltung der atomaren statischen Elektronendichte $\rho_{i,static}(\mathbf{r} - \mathbf{u})$ mit der „probability density function“ (p.d.f.) $P(\mathbf{u})$ entstehen. [294] Die p.d.f. gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass das i -te Atom um den Vektor \mathbf{u} gegenüber der Ruhelage ausgelenkt ist, während $\rho_{i,static}(\mathbf{r} - \mathbf{u})$ die Wahrscheinlichkeit angibt ein Elektron am Ort \mathbf{r} zu finden, wenn sich das Atom an der Position \mathbf{u} relativ zur Ruhelage befindet. Die Fouriertransformierte von $P(\mathbf{u})$ definiert den Debye-Waller Faktor $Q(\mathbf{H})$ [112, 295] der statischen Elektronendichte $\rho_{i,static}(\mathbf{r})$, wobei eine spätere quantenmechanische Betrachtung die Ergebnisse bestätigte. [296]

Im Rahmen des sogenannten IAM („*independent atom model*“) einer Röntgenstrukturanalyse wird die Gesamtelektronendichte durch die Summe von N nicht-wechselwirkenden Atomen $\rho_{i,static}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)$ an der Position \mathbf{R}_i dargestellt. Der gesamte Strukturfaktor

$$\begin{aligned} \mathbf{F}(\mathbf{H}) &= \int_V d\mathbf{r} \sum_i^N \rho_{i,static}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \sum_i^N f_{i,static}(H) e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{R}_i} \end{aligned} \quad (2.55)$$

kann als Linearkombination der Atomformfaktoren $f_i(H)$ berechnet werden, wenn die entsprechenden Atome unabhängig voneinander im Kristall um ihre Ruhelage schwingen. Die Stärke dieser Schwingung wird durch den atomaren Temperaturfaktor B beschrieben, mit dem für den Debye-Waller-Faktor

$$Q(\mathbf{H}) = e^{-2\pi^2 \mathbf{H}^T \cdot \mathbf{U} \cdot \mathbf{H}} = e^{B \sin^2(\theta)/\lambda^2} \quad (2.56)$$

gilt, wobei $U = \langle \mathbf{u}^2 \rangle$ der Mittelwert des Quadrats der Auslenkung des Atoms aus seiner Ruheposition darstellt. Der Zusammenhang zwischen dem Wellenvektor \mathbf{H} und $\sin^2(\theta)/\lambda^2$ ist über die Bragg-Gleichung gegeben. [110] Im Allgemeinen schwingen die Atome anisotrop um ihre Ruhelage, weshalb anstelle des skalaren Auslenkungsfaktors U der symmetrische Tensor

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \langle u_{xx}^2 \rangle & \langle u_{xy}^2 \rangle & \langle u_{xz}^2 \rangle \\ \langle u_{xy}^2 \rangle & \langle u_{yy}^2 \rangle & \langle u_{yz}^2 \rangle \\ \langle u_{xz}^2 \rangle & \langle u_{yz}^2 \rangle & \langle u_{zz}^2 \rangle \end{pmatrix} \quad (2.57)$$

in Gleichung 2.56 verwendet wird.

Allerdings unterliegt das oben beschriebene Verfahren der Einschränkung, dass die Gesamtelektronendichte im Rahmen des IAM aus nicht-wechselwirkenden Atomen zusammen gesetzt wird. Da die dadurch entstandene Elektronendichte des Promoleküls keine Informationen über die chemische Bindung enthält, muss das Verfahren so angepasst werden, dass es auf die Gesamtelektronendichte eines Moleküls oder Festkörpers angewandt werden kann. Im Falle von Rechnungen mit einer atomzentrierten GTO-Basis lässt sich die thermische Bewegung analytisch einführen, was von unterschiedlichen Autoren beschrieben wurde. [297–304] Da die FT einer Gauß-Funktion wieder eine Gauß-Funktion ist, muss durch die thermische Bewegung lediglich der Exponent dieser Gauß-Funktion im reziproken Raum angepasst werden. Allerdings treten dabei Zweizentren-Terme auf, die nicht eindeutig einem Atom zugeordnet werden können. Es gibt unterschiedliche Ansätze,

wie diese Terme auf die Atome aufgeteilt werden. [39, 305, 306] Neben den Problemen mit den Zweizentren-Termen ist dieses Verfahren nicht allgemein, zum Beispiel bei Verwendung einer STO-Basis, gültig. Allerdings lässt sich auch in diesem Fall eine dynamische Elektronendichte analytisch berechnen [307–309], jedoch ist der anisotrope Auslenkungsfaktor nach Gleichung 2.57 auf die Diagonalform beschränkt. Daher wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine andere Methode verwendet, die auf der Partitionierung der Elektronendichte im Realraum in atomare Beiträge basiert. Für den Fall einer Struktur mit nur einem Atom in der asymmetrischen Einheit ($N = 1$ in Gleichung 2.55) wie in Diamant oder α -Silizium ist die genaue Kenntnis der atomaren Elektronendichteverteilung nicht nötig. Da nur ein Temperaturfaktor existiert, kann der dynamische Strukturfaktor

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{dyn}(\mathbf{H}) &= f_{static}(\mathbf{H}) e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{R}} e^{-B \sin^2(\theta) i / \lambda^2} \\ &= \mathbf{F}_{static}(\mathbf{H}) e^{-B \sin^2(\theta) / \lambda^2} \end{aligned} \quad (2.58)$$

durch eine Multiplikation des statischen Temperaturfaktors mit dem Debye-Waller-Faktor berechnet und somit der Effekt der thermischen Bewegung auf Strukturfaktoren betrachtet werden. [310, 311]

Im allgemeinen Fall, bei dem sich mehrere Atome in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle befinden, muss die Gesamtelektronendichte in atomare Beiträge zerlegt werden, wofür im Rahmen dieser Arbeit die Stockholder-Partitionierung [196] gewählt wird (siehe Abschnitt 2.2.2). Dabei wird die Elektronendichte gemäß des Beitrages des nicht-wechselwirkenden Atoms zum Promolekül gewichtet. Ein ähnliches Verfahren, welches speziell für eine STO-Basis entwickelt wurde, da Laguerre-Polynome an die Elektronendichte der Stockholder-Atome angepasst werden, bevor die FT analytisch durchgeführt wird, wurde bereits in der Literatur verwendet. [312–316] Für atomzentrierte Basissätze ist die Mulliken-Partitionierung [169–172] ebenfalls möglich und im Programmpaket CRYSTAL [317, 318] implementiert, [319] diese Methode aber ist nicht auf die FP-LAPW-Methode übertragbar. Eine Partitionierungsmethode mit harten Grenzen wie die QTAIM ist dagegen nicht sinnvoll. Im statischen Fall ist die Elektronendichteverteilung an einem bindungskritischen Punkt stetig. Wenn die Atome aber unterschiedlich stark schwingen, ist die resultierende Gesamtelektronendichte am BCP nicht mehr stetig. Durch die im Abschnitt 2.4.1 beschriebene numerische FT dagegen lassen sich die dynamischen Strukturfaktoren für eine beliebige Methode (GTO- oder STO-Basis, FP-LAPW-Methode) bestimmen. Die Bestimmung einer dynamischen Elektronendichteverteilung ist in dem beschriebenen Fall nur nume-

risch möglich. Jedoch kann diese auch durch eine inverse FT in den Realraum aus den dynamischen Strukturfaktoren gewonnen werden. [310, 320, 321]

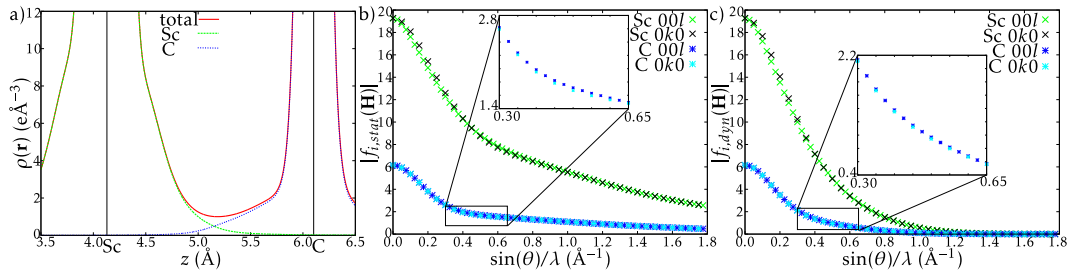


Abbildung 2.6: (a) Schnitt durch $\rho(\mathbf{r})$ entlang der Sc-C Bindung in $[\text{Sc}(\text{CH}_3)]^{2+}$, die sowohl die molekulare Gesamtelektronendichte als auch die aus der Stockholder-Partitionierung gewonnenen atomaren Beiträge zeigt; (b) statische bzw. (c) dynamische Atomformfaktoren (00l) und (0k0) des Scandiums- (in grün und schwarz) und Kohlenstoffatoms (in blau und hellblau) der asphärischen Stockholder-Atome durch numerische Integration bzw. nach der Faltung mit isotropen Temperaturfaktoren (Details siehe Text).

Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Verfahren soll nun am Beispiel des in Abschnitt 3 betrachteten Modellsystems $[\text{Sc}(\text{CH}_3)]^{2+}$ illustriert werden. Die Gesamtelektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ (siehe Abbildung 2.6a) wird in die atomaren Beiträge zerlegt, von denen die des Sc- (grün) und des C-Atoms (blau) dargestellt sind. Nach der numerischen FT ergeben sich die statischen Atomformfaktoren, die in Abbildung 2.6b anhand der (00l) bzw. (0k0) Reflexe dargestellt sind. Diese sind wie die Elektronendichte des jeweiligen Stockholder-Atoms nicht sphärisch symmetrisch, was sich für das Scandiumatom vor allem im Bereich um $\sin(\theta)/\lambda \approx 0.2\text{\AA}^{-1}$ zeigt. Dort hat der Atomformfaktor der (0k0) Reflexe (schwarz) einen höheren Wert als der der (00l) Reflexe (grün). Bei genauer Betrachtung zeigt sich die nicht sphärische Symmetrie ebenfalls bei dem Kohlenstoffatom (siehe Insert in Abbildung 2.6b), bei dem der Wert der (00l) Reflexe (blau) im gezeigten Bereich ($\sin(\theta)/\lambda = 0.4 - 0.6\text{\AA}^{-1}$) höher ist als der der (0k0) Reflexe (hellblau). Die Faltung der statischen Atomformfaktoren mit einem isotropen Temperaturfaktor (U_{iso} : Sc 0.029, C 0.042, H 0.057) [322] führt schließlich zu der erwarteten Ausdämpfung der Atomformfaktoren bei hohen Beugungswinkeln, wie sie in Abbildung 2.6c dargestellt ist. Anhand dieses Beispiels wird ebenfalls deutlich, dass der Atomformfaktor des Scandiumatoms stärker von der Abschwächung bei hohen Werten von $\sin(\theta)/\lambda$ betroffen ist als der des leichteren Kohlenstoffatoms, obwohl

dieses einen höheren Temperaturfaktor besitzt, dessen statischer Atomformfaktor aber in diesen Bereichen wesentlich kleiner ist. Eine ausführliche Analyse der dynamischen Strukturaktoren der Modellsysteme 1, 2 und 3 wird in Abschnitt 3.2.2 durchgeführt.

2.5 Schalenstruktur der Atome

Die Schalenstruktur stellt ein wichtiges Konzept in der Chemie dar, denn nach dem Aufbauprinzip bilden die Elektronen gemäß ihrer Haupt- bzw. Drehimpulsquantenzahl n bzw. l Schalen im Periodensystem der Elemente. Dieses Bild lässt sich allerdings nicht direkt in der Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ beobachten, die ausgehend von der Atomposition ein monoton fallendes Skalarfeld darstellt [323] und in der daher keine subatomare Struktur eines Atoms aufgelöst werden kann. In der Literatur wurden eine Reihe von Funktionen vorgeschlagen, die eine Darstellung der Schalenstruktur eines freien Atoms ermöglichen. [324] Eine weit verbreitete Methode stellt die Verwendung der radialen Dichteverteilungsfunktion $D(r)$ dar, die eng mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen $\rho(\mathbf{r})$ an dem Ort $\mathbf{r} = (r, \theta, \phi)$ verknüpft ist. Das Integral über die Elektronendichteverteilung

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = \int_0^\infty dr r^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \rho(r) \sin(\theta) = N \quad (2.59)$$

wird in Kugelkoordinaten durchgeführt und ergibt die Anzahl der Elektronen des Atoms. Bei der radialen Dichteverteilungsfunktion $D(r)$ handelt es sich per Definition um eine Funktion, die nur vom Abstand zur Atomposition r abhängt und deren Integral über diesen Abstand

$$\int_0^\infty dr D(r) \equiv N \quad (2.60)$$

ebenfalls die Anzahl der Elektronen ergibt. Vergleicht man Gleichung 2.59 und 2.60, so ergibt sich die radiale Dichteverteilungsfunktion als

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (2.61)$$

durch die Ausführung der angularen Integration. Die Funktion $D(r)$ beschreibt, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist ein Elektron im Intervall von r bis $r + dr$ zu finden. [325] Bereits 1953 konnte mit Hilfe von Elektronenbeugungsstudien gezeigt werden, dass ein Argonatom drei lokale Maxima in $D(r)$ besitzt, die mit den drei besetzten Schalen mit den Hauptquantenzahlen $n = 1, 2$ und 3 korreliert werden

können. [326] In theoretischen Studien konnte gezeigt werden, dass sich auf diese Weise die korrekte Zahl an Schalen nur für Elemente mit einer Ordnungszahl $Z \leq 18$ zuverlässig finden lässt. [327–329]

2.5.1 Der Laplacian der Elektronendichte

Eine weitere direkt aus der Elektronendichteverteilung abgeleitete Funktion, die die Schalenstruktur eines Atoms abbildet, stellt die zweite Ortsableitung der Elektronendichte $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ dar. Diese Größe wird im englischen Sprachgebrauch als „Laplacian der Elektronendichte“ bezeichnet. Für die Diskussion der Schalenstruktur eines freien Atoms bietet es sich an, die sphärisch gemittelte Elektronendichteverteilung

$$\bar{\rho}(r) = \frac{D(r)dr}{4\pi r^2 dr} = \frac{D(r)}{4\pi r^2} \quad (2.62)$$

einzuführen, die sich aus der radialen Dichteverteilung $D(r)$ berechnet und die Anzahl der Elektronen in einer Kugelschale mit dem inneren Radius r und der Dicke dr angibt. [255] Der Laplace-Operator in Kugelkoordinaten [330]

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (2.63)$$

vereinfacht sich bei einer Anwendung auf eine radialsymmetrische Funktion so, dass

$$\nabla^2 \bar{\rho}(r) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) \bar{\rho}(r) = \frac{d}{dr^2} \bar{\rho}(r) + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \bar{\rho}(r) \quad (2.64)$$

unabhängig von den angularen Koordinaten θ und ϕ ist. Erstmals wurde von Bader *et al.* die Größe $\nabla^2 \bar{\rho}(r)$ verwendet um die Schalenstruktur der freien Atome der Elemente Li bis Ne bzw. Argon aufzulösen. [78, 79] Aufbauend auf diese Studien wurden von Sagar *et al.* die Schalenstruktur in $\nabla^2 \bar{\rho}(r)$ der Elemente Helium bis Barium [331] und von Shi und Boyd die Elemente Lithium bis Xenon [332] detailliert untersucht. Beide Studien, die auf den nichtrelativistischen, numerischen Rechnungen von Clementi und Roetti beruhen, [244] beobachten höchstens fünf Bereiche mit positiven und negativen Vorzeichen von $\nabla^2 \bar{\rho}(r)$. Diese Beobachtung wurde von Kohout *et al.* auf der Basis von relativistischer Rechnung für die Elemente der Gruppe 2 und 11-14 bestätigt. [333] Auf dieser Beobachtung aufbauend definierten Bader *et al.* die äußerste in $\nabla^2 \bar{\rho}(r)$ als Minimum aufgelöste Schale als *effektive Valenzschale*. [54, 60, 61] Der Grund für das Fehlen weiterer Schalen, die nach dem Aufbauprinzip erwartet werden, wurde von Eickerling und Reiher untersucht, [255] wobei in dieser Publikation wie im Rahmen dieser Arbeit die Funk-

tion $L(r) = -\nabla^2 \bar{\rho}(r)$ (bzw. $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ für Verbindungen) verwendet wird und dadurch die Ladungskonzentrationen bei positiven Werten von $L(\mathbf{r})$ auftreten.

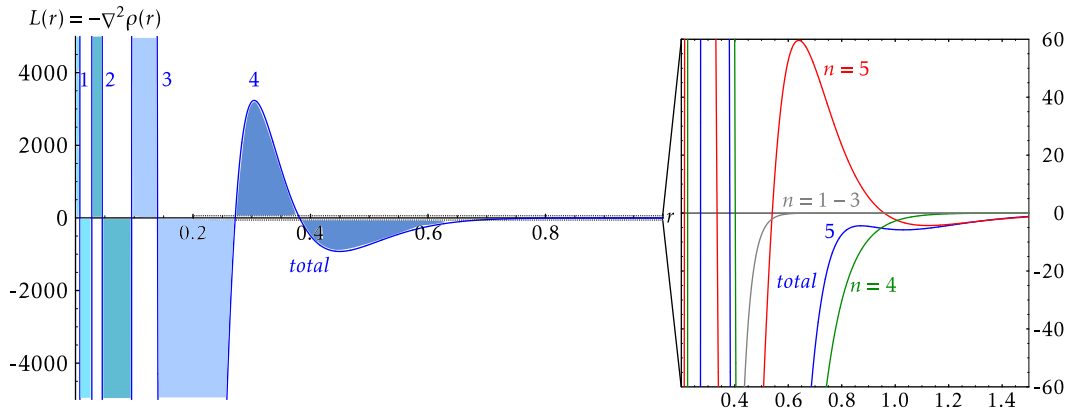


Abbildung 2.7: $L(r)$ (in $e\text{\AA}^{-5}$, aufgetragen gegen den Abstand r in \AA) offenbart die Schalenstruktur des Lanthan Atoms mit einer $5d^1 6s^2$ Elektronenkonfiguration. Die einzelnen Schalen sind unterschiedlich eingefärbt und werden nummeriert. In der Vergrößerung (rechts) wird der Grund für das Fehlen der fünften Schale als Maximum mit einem Positiven Wert in $L(r)$ verdeutlicht, indem die Funktion für die einzelnen Beiträge gruppiert nach ihrer Hauptquantenzahl n aufgeschlüsselt sind.

Die Funktion $L(r)$ eines Lanthan-Atoms in der $6s^2 5d^1$ -Elektronenkonfiguration (siehe Abbildung 2.7 a) zeigt lediglich vier Bereiche mit positiven und negativen Funktionswerten, die zur besseren Unterscheidbarkeit farbig hinterlegt wurden. Das vierte Maximum tritt in einem Abstand von 0.30\AA zur Atomposition auf und besitzt einen Wert von $3238.2e\text{\AA}^{-5}$. Eine fünfte und sechste Schale, wie man sie nach dem Aufbauprinzip erwarten würde, zeigt sich allerdings nicht. Betrachtet man nun die Beiträge der Orbitale mit gleicher Hauptquantenzahl n , so zeigt sich, dass die Beiträge der Orbitale mit $n = 5$ in der Tat fünf Maxima mit jeweils positiven Werten in $L(r)$ besitzen. Das äußerste Maximum bei einem Abstand von 0.64\AA und einer Höhe von $+59.6e\text{\AA}^{-5}$ wird allerdings von den Beiträgen der Orbitale mit $n = 4$ zu $L(r)$ überdeckt, die an der Position des Maximums einen stark negativen Beitrag ($-194.1e\text{\AA}^{-5}$) leisten und es zeigt sich in $L(r)$ der Gesamtelektronendichte ein lokales Maximum bei 0.87\AA , das aber einen negativen Wert in $L(r)$ ($-4.4e\text{\AA}^{-5}$) besitzt. Da die Beiträge der Orbitale mit $n = 1-3$ in diesem Abstand keine signifikante Rolle spielen, ist der negative Beitrag der Orbitale mit $n = 4$ dafür verantwortlich, dass kein Maximum in $L(r)$ der Gesamtelektronendichte im positiven Bereich auftritt. Da die Position und Höhe dieses Maximums von der Elektronenkonfiguration des

Lanthan-Atoms abhängt, kann dieser Bereich dennoch als Schale interpretiert werden. [255] Eine sechste Schale kann allerdings in $L(r)$ nicht als lokales Maximum aufgelöst werden (siehe Abbildung 2.8 im Bereich von $r \geq 2.0 \text{ \AA}$), auch wenn der Laplacian in diesem Bereich immer noch sensitiv auf die Elektronenkonfiguration reagiert. [255]

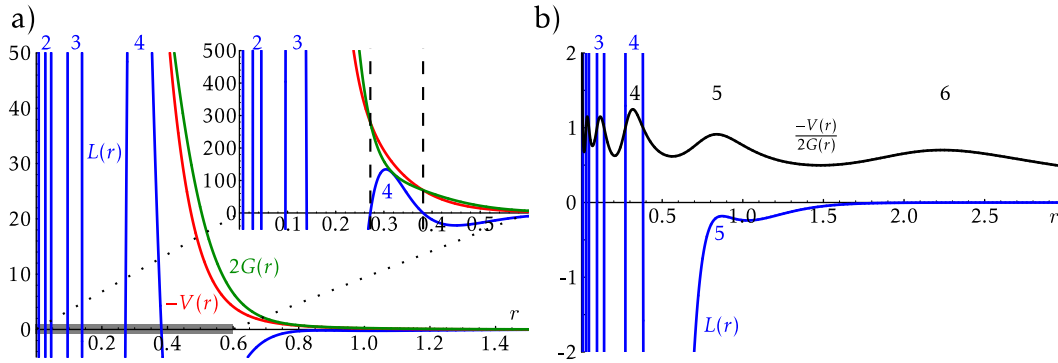


Abbildung 2.8: Der Zusammenhang der Schalenstruktur des Lanthan-Atoms (a) aus $L(r) = -\nabla^2 \bar{\rho}(r)$ (blau) und der kinetischen ($G(r)$, grün) und der potentiellen ($V(r)$, rot) Energiedichte, wie sie im Rahmen des lokalen Virialtheorems der QTAIM wiedergegeben wird, sowie (b) die Schalenstruktur aus dem Verhältnis $-0.5V(r)/G(r)$ (schwarz, b) gegen den Abstand r in \AA (alle anderen Größen in atomaren Einheiten).

Durch die Abhängigkeit von $L(r)$ von der Elektronenkonfiguration kann die fünfte Schale als *effektive Valenzschale* des Lanthan-Atoms interpretiert werden, analog zu der dritten Schale in Scandium oder der vierten Schale in Yttrium. Bei den letzten beiden Elementen treten die Maxima der *effektiven Valenzschale* aber bei positiven Werten in $L(r)$ auf. Die Bedeutung des Vorzeichens von $L(r)$ lässt sich mit Hilfe des lokalen Virialtheorems der QTAIM (Gleichung 2.22) erklären, die die Größe $L(r)$ mit der kinetischen Energiedichte $G(r)$ und der potentiellen Energiedichte $V(r)$ verknüpft. Zeigt $L(r)$ ein Maximum bei positiven Werten, überwiegt die potentielle Energiedichte $V(r)$ betragsmäßig den doppelten Wert der kinetischen Energiedichte $G(r)$, oder kurz $-V(r) > 2G(r)$. Dies erkennt man in dem Insert von Abbildung 2.8a, wo in dem Bereich, in dem $L(r)$ ein positives Vorzeichen in der vierten Schale besitzt, der Betrag von $V(r)$ größer als $2G(r)$ ist. An den Stellen, an denen $L(r) = 0$ gilt, hebt sich der Beitrag der beiden Energiedichten zum Virialtheorem (Gleichung 2.22) gerade auf. Betrachtet man aber den Bereich der fünften Schale in $L(r)$, so zeigt sich das sich $2G(r)$ zwar $-V(r)$ annähert, aber nie

kleiner wird. Da der Abstand zwischen $2G(r)$ und $-V(r)$ in dem Bereich minimal wird, zeigt sich in $L(r)$ ein lokales Maximum, das man als fünfte Schale interpretieren kann, das aber keine positiven Werte in $L(r)$ erreicht. Betrachtet man allerdings das Verhältnis $-V(r)/(2G(r))$ (siehe Abbildung 2.8b), zeigt sich zunächst eine positive Funktion, die ebenfalls eine Schalenstruktur abbildet. In den Bereichen mit positiven Werten von $L(r)$ ist dieses Verhältnis größer als 1, bei negativen Werten kleiner als 1. In dem Verhältnis $-V(r)/(2G(r))$ lässt sich neben den Maximum, das der fünften Schale zugeordnet wird, auch die sechste Schale als lokales Maximum erkennen.

Eine weitere Größe, die mit $L(r)$ verknüpft ist und die Schalenstruktur von Atomen auflöst, ist das *One Electron Potential*

$$OEP(\mathbf{r}) = \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})^2} - \frac{1}{4} \frac{\nabla^2 \rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} = -\frac{\nabla^2 \sqrt{\rho(\mathbf{r})}}{\sqrt{\rho(\mathbf{r})}} \quad (2.65)$$

von Hunter, [334, 335] wobei im Falle eines Atoms die Gesamtelektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ analog zu oben durch die entsprechende sphärisch gemittelte Größe $\bar{\rho}(r)$ ersetzt wird. Diese Größe wurde später in einer unabhängigen Arbeit als *Steric Potential* aus der DFT hergeleitet. [336] Es wurde bereits gezeigt, dass das OEP die korrekte Anzahl atomarer Schalen von schweren Elementen auflöst. [333, 337, 338] Für leichte Elemente zeigt sich ein qualitativ vergleichbares Verhalten des OEP mit $L(r)$ [339] und die Funktion wurde bereits angewandt um Ladungskonzentrationen von Verbindungen zu bestimmen. [340, 341] Die physikalische Bedeutung des OEP ist die einer kinetischen Energie eines klassischen Teilchens mit der Wellenfunktion $\sqrt{\rho(\mathbf{r})}$, das sich (klassisch betrachtet) nur in Bereichen aufhalten darf, in denen seine kinetische Energie physikalisch sinnvolle Werte größer als null aufweist. [334] Analog dazu werden Bereiche, in denen das OEP negativ ist, als Potentialbarrieren angesehen, in deren Bereich die Elektronen Quanteneffekte zeigen. [339] Somit kann das OEP eine Alternative für die Darstellung der Schalenstruktur aus der (experimentellen) Elektronendichte sein, wenn sich kein lokales Maximum in $L(r)$ wie in der sechsten Schale des Lanthan Atoms mehr auflösen lässt. Eine weitere Möglichkeit die vollständige Schalenstruktur schwerer Elemente aufzulösen wird durch eine Referenz zur Wellenfunktion ermöglicht, worauf im folgenden Abschnitt näher eingegangen wird.

2.5.2 Die Elektronenlokalisierungsfunktion und der Elektronenlokalisierungsindikator

Neben der Funktion $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ existieren in der Literatur noch weitere Vorschläge wie die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) [103] oder den Elektronenlokalisierungsindikator (ELI-D) [342, 343] um die Schalenstruktur insbesondere von schweren Atomen darzustellen und zu analysieren. Diese beiden Größen sind im Gegensatz zu $L(\mathbf{r})$ nicht ohne weitere Näherungen aus der Gesamtelektronendichte zugänglich. Allerdings werden von ELF und ELI-D auch für schwere Elemente z.B. die Edelgase bis Radon die richtige Anzahl der Schalen wiedergegeben. [103]

Die ELF wurde zunächst im Rahmen der Hartree-Fock-Theorie aus der Elektronenpaardichte hergeleitet [103], wurde aber später auch auf die Interpretation der kinetischen Energiedichte angewandt, [344] was die Herleitung der ELF aus der DFT ermöglicht. Die Elektronenlokalisierungsfunktion ELF

$$\eta = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{D_P(\mathbf{r})}{D_0(\mathbf{r})}\right)^2\right]} \quad (2.66)$$

hat die äußere Form einer Lorentzfunktion, deren Kernel das Verhältnis der kinetischen Energiedichte nach Pauli

$$D_P(\mathbf{r}) = t(\mathbf{r}) - t_W(\mathbf{r}) \quad (2.67)$$

aus dem Unterschied der kinetischen Energiedichte

$$t(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i \nabla \phi_i * \nabla \phi_i \quad (2.68)$$

von der kinetischen Energiedichte der Bosonen nach Weizsäcker [345]

$$t_W(\mathbf{r}) = \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} \quad (2.69)$$

und der kinetischen Energiedichte des freien Elektronengases

$$D_0(\mathbf{r}) = \frac{3}{10} 3\pi^{\frac{3}{4}} [\rho(\mathbf{r})]^{\frac{5}{3}} \quad (2.70)$$

beschreibt, wobei der letzte Term lediglich von der Gesamtelektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ abhängt. Wie aus den Gleichungen 2.67 bzw. 2.68 ersichtlich ist, lässt sich die ELF nicht direkt aus der Elektronendichte bestimmen, sondern hängt von der Wellenfunktion ab. Wenn die ELF aus einer experimentell bestimmten Elektronendichteverteilung berechnet wird, so muss eine Näherungsformel wie die von Abramov

[346] oder Tsirelson [347] zur Bestimmung der kinetischen Energiedichte verwendet werden. Anschaulich spiegelt die ELF das Pauli-Prinzip wider, denn wenn ein Elektron an einer Position im Raum lokalisiert ist, besitzt es dort eine geringe kinetische Energiedichte und dementsprechend einen hohen Wert in der ELF. Durch ihre Definition ist die ELF eine relative Größe, die Werte zwischen 0 und 1 annimmt. Eine besondere Rolle nehmen die Orte im Raum ein, bei denen $\eta = 0.5$ gilt. Dort entspricht die kinetische Energie des Systems der kinetischen Energie eines bosonischen Systems mit gleicher Gesamtelektronendichte $\rho(\mathbf{r})$.

Neben der Darstellung der Schalenstruktur können aus der ELF Hinweise über die Natur der Bindung in Molekülen und Festkörpern gewonnen werden. [348] Darüber hinaus wurde gezeigt, dass sich die ELF direkt im Hinblick auf die (angulare) Knotenstruktur der an der Bindung beteiligten Orbitale interpretieren lässt. [349]

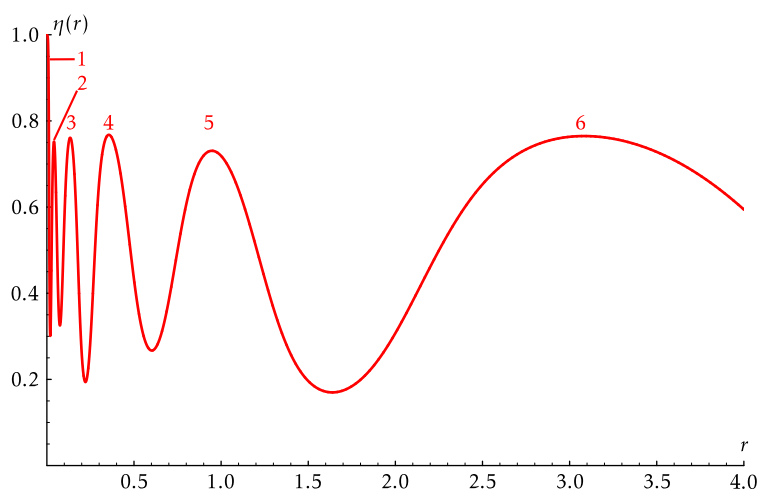


Abbildung 2.9: Die ELF enthüllt alle sechs atomaren Schalen eines Lanthan-Atoms mit einer $5d^1 6s^2$ -Elektronenkonfiguration; Werte aufgetragen gegen den Abstand r in Å.

Betrachtet man die ELF eines Lanthan-Atoms in der Elektronenkonfiguration $5d^1 6s^2$ (siehe Abbildung 2.9), so werden alle sechs Schalen als Maxima der ELF mit einem Wert größer als 0.5 aufgelöst. Vergleicht man die Position der Maxima in ELF mit denen von $L(r)$, so zeigt sich, dass die ELF diffuser ist als $L(r)$. Die ELF besitzt z.B. das fünfte lokale Maximum bei $r = 0.95 \text{ Å}$, während es in $L(r)$ bei $r = 0.87 \text{ Å}$, also näher an der Atomposition auftaucht. Dies ist vermutlich der Grund, warum die Zahl der Elektronen einer Schale, die sich zwischen zwei Minima der ELF befindet,

besser als in $L(r)$ mit der Zahl, die nach dem Aufbauprinzip erwartet wird, übereinstimmt. [350] Für große Abstände vom Kernort nähert sich die ELF von oben an null an, was das erwartete Verhalten darstellt und bis auf wenige Ausnahmen beobachtet wird. [103]

Für kleine Abstände von der Atomposition, also im Limes $r \rightarrow 0$ nähert sich die ELF ihrem Maximalwert 1 an, wie es in der Literatur basierend auf den nichtrelativistischen Wellenfunktionen von Clementi und Roetti [244] bzw. McLean und McLean [351] beschrieben wurde. [103] Allerdings wurde von Fuentealba eine alternative Formulierung der ELF vorgeschlagen, die auf dem elektrostatischen Potential beruht, [352] und die an der Atomposition einen Wert von 0 aufweist. [353]

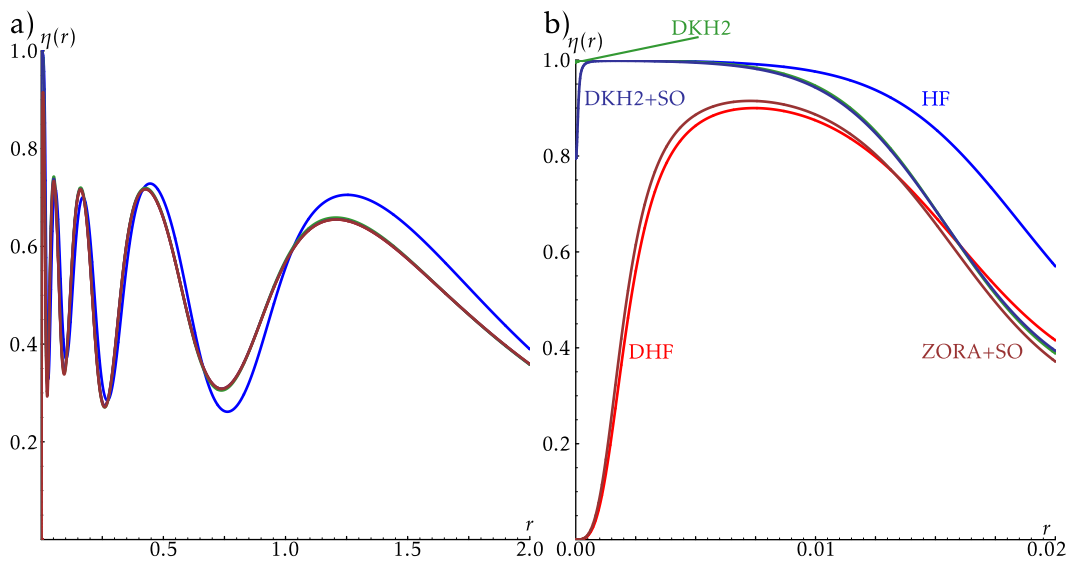


Abbildung 2.10: ELF eines Platin-Atoms in der $6s^0 5d^{10}$ -Elektronenkonfiguration, berechnet mit dem HF, SO-ZORA, DKH2, SO-DKH2 und DHF Hamilton-Operator in der a) Gesamtansicht und b) in der Nähe der Atomposition, aufgetragen gegen den Abstand r von der Atomposition in Å.

Betrachtet man aber die relativistischen Effekte auf die ELF, stellt man fest, dass das Verhalten der ELF für $r \rightarrow 0$ stark von dem verwendeten Hamilton-Operator abhängt, was am Beispiel eines Platin-Atoms in der $6s^0 5d^{10}$ -Elektronenkonfiguration in Abbildung 2.10 gezeigt wird. Für eine nichtrelativistische Rechnung (HF), deren ELF als blaue Linie in Abbildung 2.10 dargestellt ist, erkennt man in der Gesamtansicht (Abbildung 2.10a), dass diese Kurve im Vergleich zu der vierkomponentigen Rechnung (im Folgenden als DHF bezeichnet, rot) [354] diffuser ist, was die skalar-relativistische Kontraktion der betei-

ligten Orbitale widerspiegelt. Die verwendeten quasi-relativistischen Hamilton-Operatoren ZORA [158–161] (*zeroth order regular approximation*, mit Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung; kurz: SO-ZORA in dunkelrot) und DKH2 [355, 356] (Transformation nach Douglas-Kroll-Hess bis einschließlich der zweiten Ordnung, grün bzw. unter näherungsweise Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung (SO-DKH, dunkelblau)) zeigen in der Gesamtansicht (Abbildung 2.10a) keine signifikanten Abweichungen zu dem Verlauf der ELF der DHF-Rechnung. Diese Abweichungen zeigen sich aber, wenn man den Bereich nahe der Atomposition (Abbildung 2.10b) betrachtet. Während die ELF bei HF wie in der Literatur beschrieben sich ihrem Maximalwert nähert, fällt die ELF der DHF-Rechnung auf null. Die ELF der betrachteten ZORA-Rechnung (dunkelrot) folgt dem Verlauf der ELF der DHF-Rechnung. Die ELF der beiden DKH-Rechnungen beschreiben zunächst eher den Verlauf der ELF der HF-Rechnung. Bei sehr kleinen Abständen zum Atomkern (ca. 10^{-5} \AA) fällt die ELF von SO-DKH2, bei deren Berechnung bis auf die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung die identischen Parameter wie bei DKH2 verwendet wurden, aber und erreicht an der Atomposition ein Minimum bei 0.795. Das Beispiel der ELF des Platinatoms zeigt, dass das Verhalten der ELF und damit die Elektronenlokalisierung stark von der verwendeten Beschreibung der relativistischen Effekte abhängt. [357]

Das Verhalten, dass die Elektronen an der Atomposition nicht lokalisiert sind, wurde auch von Baranov bei relativistischen Rechnungen in der ELI-D beobachtet. [358] Der Elektronenlokalisierungsindikator ELI-D beruht wie die ELF auf der Wiedergabe des Pauli-Prinzips, kommt aber im Gegensatz zu der ELF ohne eine Referenz zu dem freien Elektronengas aus und ist auch für explizit korrelierte Wellenfunktionen zugänglich. [104, 359, 360] Die ELI-D

$$\Upsilon_D(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \tilde{V}_D(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \left(\frac{12}{g(\mathbf{r})} \right)^{3/8} \quad (2.71)$$

ist ein dimensionsloser Indikator, der sich aus der Wahrscheinlichkeit ein Elektron am Ort \mathbf{r} zu finden, also der Gesamtelektronendichte $\rho(\mathbf{r})$, und dem Volumen eines Elektronenpaares $\tilde{V}_D(\mathbf{r})$ an dieser Position berechnet. Das Volumen $\tilde{V}_D(\mathbf{r})$ ist mit der Krümmung des Fermi-Austauschloches $g(\mathbf{r})$ verknüpft. Für eine Wellenfunktion, die aus einer Slater-Determinante besteht, lässt sich die ELI-D

$$\Upsilon_D(\mathbf{r}) = \frac{N-2}{N-1} \left(\frac{12}{2^{5/3} 3/10 (3\pi^2)^{2/3}} \right)^{3/8} \left(\frac{\eta(\mathbf{r})}{1-\eta(\mathbf{r})} \right)^{3/16} \quad (2.72)$$

durch die ELF und die Anzahl der Elektronen N ausdrücken und man erkennt, dass diese beiden Felder die gleiche Topologie besitzen. [361]

Ein weiterer Vorteil der Verwendung der ELI-D ist, dass diese in ihre Beiträge zerlegt werden kann und sich dieser sogenannte partielle Elektronenlokalisierungsindikator p-ELI-D

$$\Upsilon_{D,i}(\mathbf{r}) = \rho_i(\mathbf{r}) \tilde{V}_D(\mathbf{r}) \quad (2.73)$$

aus dem Produkt des Elektronenpaarvolumens des kompletten Systems und der Elektronendichte $\rho_i(\mathbf{r})$ des Anteils der Elektronendichte, den man betrachten will, berechnet. Auf diese Weise lässt sich die ELI-D eines einzelnen MOs oder einer Gruppe von MOs berechnen, wobei ausgenutzt wird, dass die ELI-D linear zur Elektronendichte ist.

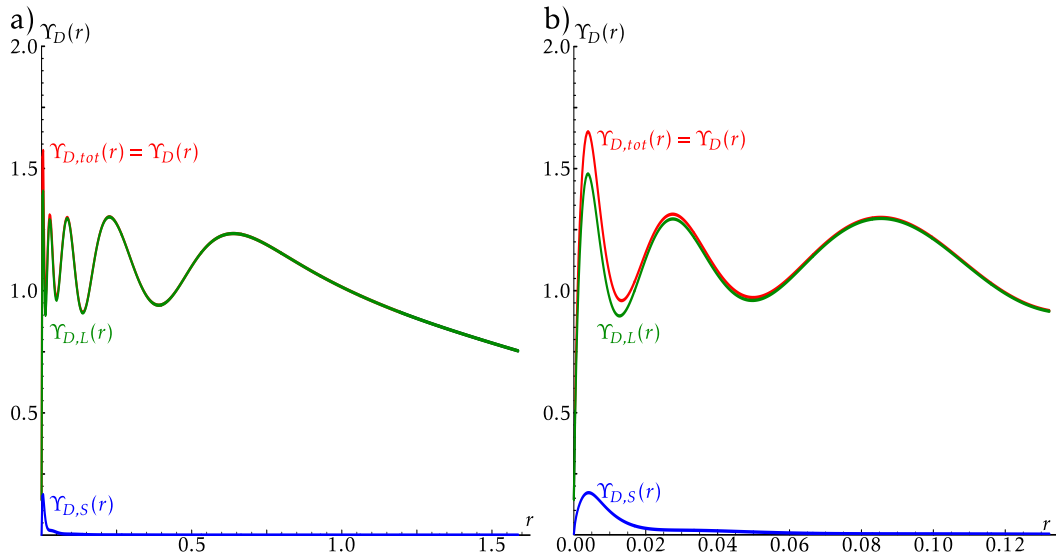


Abbildung 2.11: ELI-D $\Upsilon_D(r)$ (rot) sowie die partielle ELI-D der großen ($\Upsilon_{D,L}(r)$, grün) und der kleinen ($\Upsilon_{D,S}(r)$, blau) Komponente einer DHF-Rechnung gegen den Abstand r in Å aufgetragen.

Betrachtet man nun die ELI-D des Platin-Atoms mit einer $6s^0 5d^{10}$ -Elektronenkonfiguration (siehe Abbildung 2.11a), so zeigen sich wie in der ELF alle fünf Schalen, die man nach dem Aufbauprinzip erwartet. Auch das Verhalten bei $r \rightarrow 0$ zeigt, wie in der Literatur beschrieben wurde, [358] dass die Elektronen an der Atomposition nicht lokalisiert sind (siehe Abbildung 2.11b). Außerdem werden zwei p-ELI-D betrachtet, aber die Gesamtelektronendichte wird hier nicht wie üblich in einzelne Atomorbitale aufgeteilt, sondern in die Beiträge der großen und der kleinen Komponente der DHF-Rechnung. Dabei zeigt sich, dass die kleine Komponente praktisch nur in der ersten Schale von Bedeutung ist und dort ein lokales Maximum besitzt. Eine Schalenstruktur, die das Aufbauprinzip widerspie-

gelt, lässt sich hier nicht ablesen. Eine solche Schalenstruktur löst aber die p-ELI-D der großen Komponente auf, die bei größeren Abständen zur Atomposition mit der ELI-D praktisch identisch ist. In den ersten beiden Schalen zeigt sich eine Abweichung von $\Upsilon_{D,L}(r)$ von der ELI-D, aber der qualitative Verlauf ist derselbe und es lassen sich in der p-ELI-D der großen Komponente alle fünf Schalen erkennen.

3 Elektronendichteverteilung von frühen Übergangsmetallverbindungen

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Bindungsbildung auf die Polarisierung aller Schalen eines Atoms in einem Molekül untersucht, wobei das Hauptaugenmerk auf den inneren Schalen liegen soll. Als Modellsysteme dienen die Komplexe $[TM(CH_3)]^{2+}$ ($TM = Sc$ (1), Y (2), La (3)), die einfache Vertreter von homoleptischen Alkyl-Übergangsmetallverbindungen darstellen. Verbindungen dieses Typs zeigen eine hohe katalytische Aktivität, die sie in den Fokus aktueller Forschungen rückt, [105] obwohl die hohe Reaktivität vor allem bei Elementen der Gruppe III zu einer herausfordernden Synthese führt. So ließ sich die Substanz $Ce(CH_3)_3$ zwar bereits 1903 darstellen, doch ihre Isolierung in Reinform für eine weiterführende Charakterisierung war nicht möglich. [362] Erst im Jahr 1954 isolierten Wilkinson und Birmingham mit der Verbindung $TM(C_5H_5)_3$ ($TM = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb$) den ersten stabilen homoleptischen Komplex in Reinform, [363] bei dem der Ligand über $TM-C-\pi$ -Bindungen an das Übergangsmetallatom gebunden ist.¹ 15 Jahre später wurde mit $Sc(C_6H_5)_3$ die erste metallorganische Verbindung mit einer σ -Bindung zwischen dem Liganden und einem Übergangsmetallatom aus Gruppe III hergestellt, [365] für die 1999 schließlich eine Kristallstruktur über die Verbindung $[Sc(C_6H_5)_3(thf)_2]$ ($thf = \text{Tetrahydrofuran}$) bestimmt werden konnte. [366] Daher handelt es sich bei der Verbindung $TM[CH(Si(CH_3)_3)_2]_3$ ($TM = La$ und Sm) um die erste vollständig charakterisierte homoleptische Alkylverbindung mit (drei) $TM-C-\sigma$ -Bindungen. [367] Für $TM = La$ weist der Komplex eine trigonal-pyramidale Koordination ($\angle(C-La-C) = 109.9(2)^\circ$) auf und die La-C-Bindungslänge beträgt $2.515(9) \text{ \AA}$.

Im Jahr 1997 wurde eine entsprechende Verbindung mit $TM = Er$ publiziert, [368] bei der ebenfalls das Metallatom durch die sperrigen Liganden abgeschirmt

¹ Die mit diesem Komplex verwandten Seltenerd-Element-Verbindungen $[K(2.2.2\text{-Kryptand})][Cp^{\#}3Ln]$ ($Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Cp^{\#} = C_5H_4SiMe_3$) liegen als Salze vor und sind durch ihr hohes magnetisches Moment ein Kandidat für den Einsatz als molekulare Magneten. [364]

wird. Verbindungen mit einem (Trimethylsilyl)methan-Liganden werden sehr häufig bei der Synthese von Alkylkomplexen mit Seltenerdelementen eingesetzt, weshalb große Anstrengungen zur Aufklärung deren elektronischer Struktur unternommen werden. Das Molekülorbitalschema von $\text{Er}[\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_3$ konnte aus der Auswertung von linearen Dichronismus-Spektren gewonnen werden, [369] während für $TM = \text{Sc}$ [370] und La [370, 371] quantenchemische Rechnungen im Rahmen der DFT durchgeführt wurden. In theoretischen Studien werden häufig die sperrigen Liganden durch kleinere ersetzt, da die lokale elektronische Struktur in der Valenzschale des Seltenerdelement-Atoms zum Verständnis der katalytischen Eigenschaften ausreicht. Indem man die Liganden in $\text{La}[\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_3$ durch Methylgruppen ersetzt, lässt sich das Modellsystem $\text{La}(\text{CH}_3)_3$ untersuchen. [371]

Diese Modellsysteme weisen eine ähnliche Geometrie wie die Fluoride TMF_3 ($TM = \text{La}$ und Lu) auf, die in Gasphase stabil sind. [372] Daneben wurden auch die entsprechenden Chloride $TMCl_3$ ($TM = \text{La}$ und Lu) in theoretischen Studien untersucht, ohne jedoch klären zu können, ob die Metall-Halogenid-Bindung überwiegend ionisch oder kovalent ist. [373] Die TM -Halogenide dienen darüber hinaus als Ausgangsverbindung bei der Synthese von diversen metallorganischen Seltenerdelementkomplexen. [105] Die Hexylmethylatkomplexe $[\text{Li}(\text{tmeda})]_3[TM(\text{C}_6\text{H}_6)]$ ($TM = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) [105, 374–377] lassen sich aus der Reaktion von $TMCl_3$ mit LiCH_3 in Diethylether in Anwesenheit des Donormoleküls tmeda ($\text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}'$ -tetramethylethylenediamin) darstellen. Schließlich ist 2005 die Synthese von $[TM(\text{CH}_3)_3]_n$ ($TM = \text{Y}, \text{Lu}$) in Polymerform gelungen. [378] Seine Unlöslichkeit in aromatischen und aliphatischen Lösungsmitteln sowie die Zersetzung durch Donormolekülen wie Diethylether und THF verhinderte allerdings die strukturelle Charakterisierung des Polymers durch eine Einkristalldiffraktion. [105, 378]

Die Trimethylkomplexe $TM(\text{CH}_3)_3$ wurden im Rahmen dieser Arbeit noch weiter vereinfacht, um den Einfluss der einzelnen $TM\text{-C-}\sigma$ -Bindung auf die lokale elektronische Struktur des TM -Atoms anhand der Modellsysteme **1**, **2** und **3** zu untersuchen. Da die Systeme als Dikationen vorliegen, beeinflussen keine nicht an der Bindung beteiligten d -Orbitale die elektronische Struktur.² Der Komplex **2** kann als Addukt $[\text{Y}(\text{CH}_3)(\text{thf})_6]^{2+}[\text{B}(\text{Ph})_4]_2^-$ kristallisiert werden und in der Lite-

² Anhand von Modellsystemen mit einer formalen d^0 -Elektronenkonfiguration wurde bereits von Scherer *et al.* die Natur der lokalen Ladungskonzentrationen in der Valenzschale eines Übergangsmetallatoms untersucht. [62]

ratur wurde bereits die Möglichkeit diskutiert, dass diese Verbindung die aktive Spezies bei der katalytischen Ethylenpolimerisation durch $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiCH}_3)(\text{thf})_2$ darstellt. [379–381]

Für die genannten Modellsysteme **1**, **2** und **3** soll zunächst eine topologische Analyse der Elektronendichteverteilung aller Schalen, also bei subatomarer Auflösung, durchgeführt werden (siehe Abschnitt 3.1). Dabei wird speziell auf den Zusammenhang zwischen der Elektronendichte und dem MO-Bild eingegangen, bei denen es sich um zwei Seiten der gleichen Medaille handelt. [382] Zunächst wird in Abschnitt 3.1.1 auf die lokale elektronische Struktur der Verbindungen **1** und **2** eingegangen, deren $TM\text{-C-}\sigma$ -Bindung zu einem großen Teil aus den Beiträgen der $Sc\text{-}d$ -Orbitale besteht.

Bei dem System **3** handelt es sich um eine formale f^0 -Verbindung, bei der sich aber durch die Lage des La-Atoms im Periodensystem f -Orbitale an der Bindung beteiligen können. [383] Daher soll in dem Abschnitt 3.1.2 untersucht werden, wie man die Beimischung eines f -Orbitals zum LCAO an der Elektronendichteverteilung ablesen kann.

Als letzter Punkt wird in Abschnitt 3.1.3 die Polarisierung der ersten elektronischen Schale diskutiert, die eine gesonderte Stellung einnimmt. Die Schalenstruktur eines Atoms (siehe Abbildung 2.7) legt nahe, dass keine Ladungskonzentrationen als lokale Maxima in $L(\mathbf{r})$ aufgelöst werden können. Daher wird überprüft, inwieweit die Elektronenlokalisierungsfunktion und die Deformationsdichte in der Lage sind, die Polarisierung in unmittelbarer Umgebung der Atomposition zu enthüllen.

Nachdem die lokale elektronische Struktur der Modellsysteme **1**, **2** und **3** bei subatomarer Auflösung betrachtet worden ist, soll in dem darauf folgenden Abschnitt 3.2 diskutiert werden, inwiefern eine solche Analyse bei einer aus dem Experiment rekonstruierten Elektronendichteverteilung möglich ist. Dazu wird die als EHC bezeichnete Erweiterung des HC-Modells vorgestellt und angewandt, um zu überprüfen, mit welcher Genauigkeit die Elektronendichteverteilung der inneren elektronischen Schalen aus theoretischen Strukturfaktoren bestimmt werden kann.

Um die Signifikanz der Effekte für experimentelle Ladungsdichtestudien zu überprüfen, wird die Abhängigkeit der Ergebnisse von der maximalen Datenauflösung in Abschnitt 3.2.1 betrachtet. Anschließend werden in Abschnitt 3.2.2 dynamische Strukturfaktoren berechnet und betrachtet, ob sich die Effekte der thermischen Bewegung und der Deformation der inneren elektronischen Schalen entfalten lassen bzw. wie gut die elektronische Struktur bei subatomarer Auflösung mit der stati-

schen Referenz aus der DFT-Rechnung übereinstimmt.

3.1 Die Elektronendichteverteilung bei subatomarer Auflösung

Die für die topologische Analyse zugrunde liegende Elektronendichteverteilung wurde auf einer optimierten Geometrie (ADF/TZ2P/ZORA) bestimmt, deren Parameter in Tabelle 3.1 angegeben sind. Weitere Details der Rechnungen befinden sich in Abschnitt 7.1. Besonders auf die Y-C-Bindungslänge (2.124 Å) sollte ein Augenmerk gelegt werden, da sich dieser Abstand auch für die experimentellen Systeme bestimmen lässt. Die Y-C-Bindungslänge in der Kristallstruktur von $[\text{Y}(\text{CH}_3)(\text{thf})_6]^{2+}[\text{B}(\text{Ph})_4]_2^-$ beträgt 2.418(3) Å [379] und weicht somit deutlich von dem Wert des unkoordinierten Kations in der Gasphase ab. Dies ist vermutlich der Ladung sowie den fehlenden intermolekularen Wechselwirkungen 2 geschuldet, denn der Y-C-Abstand in $\text{Y}(\text{CH}_3)_3$, welcher mit der gleichen Methode wie 2 optimiert wurde, beträgt 2.350 Å. Dieser Wert stimmt deutlich besser mit dem Wert aus der Kristallstruktur (2.384(6)/2.411(6) Å) in $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{thf})_4]^+[\text{Al}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_4]^-$ [380, 381] überein, was für die Zuverlässigkeit der mit dieser Methode optimierten geometrischen Parameter spricht.

Tabelle 3.1: Übersicht der geometrischen Parameter der Modellverbindungen 1, 2 und 3, die in der Punktgruppe C_{3v} optimiert wurden.

Verbindung	$d(\text{TM}-\text{C})$ (Å)	$d(\text{C}-\text{H})$ (Å)	$\angle \text{TM}-\text{C}-\text{H}$ (°)
1	1.973	1.115	108.847
2	2.124	1.113	111.012
3	2.207	1.113	110.926

3.1.1 Topologie der Elektronendichte von 1 und 2

Zu Beginn der detaillierten Analyse der lokalen elektronischen Struktur der Verbindungen 1, 2 und 3 bei subatomarer Auflösung wird zunächst das Polarisationsmuster der effektiven Valenzschale des Übergangmetallatoms in $L(\mathbf{r})$ betrachtet, bei der es sich in 1 um die dritte Schale handelt (siehe Abbildung 3.1). In dieser Schale besteht das Polarisationsmuster aus einer starken *trans*-LICC ($L(\mathbf{r}) = 240e\text{Å}^{-5}$) auf der gegenüberliegenden Seite des Liganden und einer dem Methylgruppen zugewandten schwachen BCC ($166e\text{Å}^{-5}$), wobei die Akronyme LICC bzw. BCC für

die Begriffe *ligand-induced charge concentration* bzw. *bonding charge concentration* stehen. Des Weiteren zeigt sich eine torusförmige Ladungskonzentration, die senkrecht zur Sc-C-Achse angeordnet ist und von der Stärke ($169 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$) zwischen den beiden anderen CCs liegt. Diese zusätzliche LICC wurde ursprünglich als *cis*-LICC eingeführt, [60, 61] aber im Folgenden wird diese torusförmige LICC als *t*-LICC bezeichnet. [384]

Der Vorteil dieser Nomenklatur wird in Abschnitt 3.1.2 deutlich, da er sich auf den Ursprung der Ladungskonzentration bezieht. Wie Scherer *et al.* zeigen konnte, lässt sich das Polarisationsmuster in der Valenzschale von Übergangsmetallatomen mit formaler d^0 -Konfiguration durch die an der TM-C-Bindung beteiligten Orbitale erklären. [60, 61] Das HOMO in **1** (siehe Abbildung 3.2) beschreibt eine σ -Bindung und der LCAO des Scandiumatoms besteht hauptsächlich aus d_{z^2} - und p_z -Beiträgen, bei denen die z -Achse auf Grund der dreizähligen Symmetrie entlang der Sc-C-Achse orientiert ist. Das Auftreten der *trans*-LICC und der BCC in $L(\mathbf{r})$ lässt sich auf die Beiträge der keulenförmigen Orbitallappen zurückführen, während die *t*-LICC aus dem Torus des d_{z^2} -artigen Orbitals entsteht.

Der Zusammenhang zwischen dem Orbitalbild und dem Ladungsdichtebild lässt sich für die beiden axialen CCs auch verdeutlichen, indem man die Beiträge der Elektronendichte einzelner Orbitale zum negativen Laplacefeld betrachtet. Dadurch lässt sich $L(\mathbf{r})$ der Gesamtelektronendichte entlang der Sc-C-Achse (siehe Abbildung 3.3c) in die Beiträge des HOMO (Abbildung 3.3a), welches die bindende σ -Wechselwirkung beschreibt, und die der restlichen Orbitale (bezeichnet als mol-HOMO in Abbildung 3.3b) aufteilen.

Betrachtet man zunächst die effektive Valenzschale (dritte Schale des Sc-Atoms), so zeigen sich zwei Maxima in $L(\mathbf{r})$ der Gesamtelektronendichte bei etwa $\pm 0.5\text{\AA}$, die sich als BCC und *trans*-LICC identifizieren lassen und erneut zeigen, dass die *trans*-LICC stärker ausgeprägt ist als die BCC. Diese Asymmetrie kann allein durch die Beiträge des HOMO erklärt werden, dessen $L(\mathbf{r})$ Beitrag ein Maximum bei etwa -0.2\AA aufweist, also auf der dem Methylliganden abgewandten oder im Folgenden kurz *trans*-Seite. Auf der dem Liganden zugewandten *cis*-Seite zeigt sich im relevanten Bereich kein lokales Maximum und die Werte von $L(\mathbf{r})$ sind durchgängig niedriger als auf der *trans*-Seite. Zusammen mit den zwei lokalen Maxima der restlichen Beiträge entlang des eindimensionalen Schnittes ergeben sich die lokalen Ladungskonzentrationen in $L(\mathbf{r})$ der Gesamtelektronendichte. Da die beiden Maxima in Abbildung 3.3b bei etwa $\pm 0.50\text{\AA}$ die gleiche Stärke aufweisen, kann der Unterschied zwischen *trans*-LICC und BCC nur durch die Beiträge des HOMO

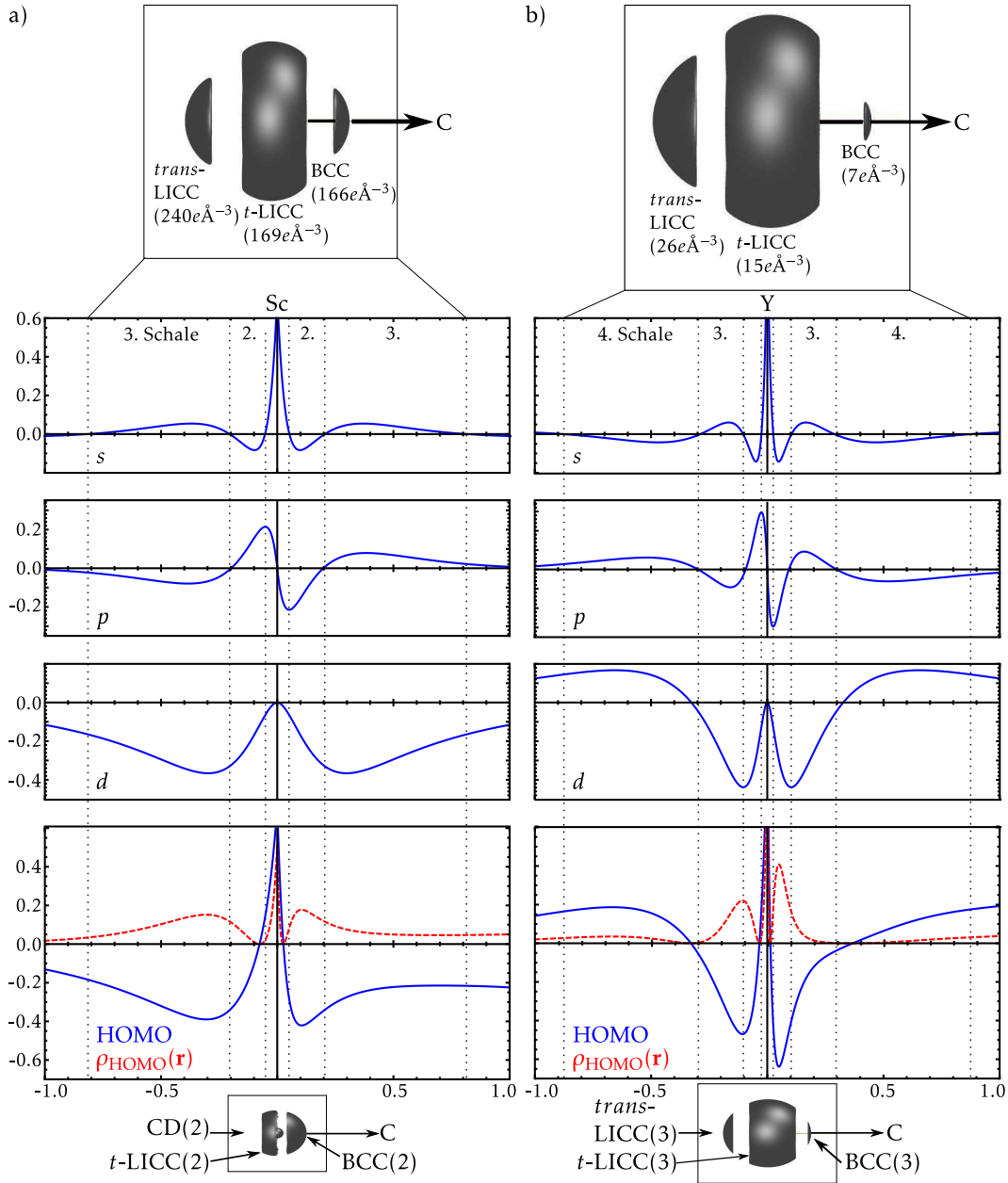


Abbildung 3.1: 1d Profil der l -abhängigen Beiträge der TM -Atome zum LCAO des HOMO, das HOMO und die Elektronendichte des HOMO (gekennzeichnet als $\rho_{HOMO}(\mathbf{r})$) entlang der TM -C Bindung in **1** (a) und **2** (b). Die radiale Ausdehnung der einzelnen Elektronenschalen (bestimmt aus den radialen Knotenpunkten der s -BF des Scandium- bzw. Yttriumatoms) sind durch vertikale Linien gekennzeichnet. Die Isooberflächendarstellung von $L(\mathbf{r})$ bei 120 (a, oben) bzw. 51,333 $e\text{\AA}^{-5}$ (a, unten) und 5 (b, oben) bzw. 15,900 $e\text{\AA}^{-5}$ (b, unten) zeigt die Polarisationsmuster der dritten (a, oben) bzw. zweiten (a, unten) Schale des Scandiumatoms in **1** bzw. die vierte (b, oben) bzw. dritte (b, unten) Schale des Yttriumatoms in **2**. Die zweite Schale des Yttriumatoms wird in Abbildung A.1 im Anhang dargestellt.

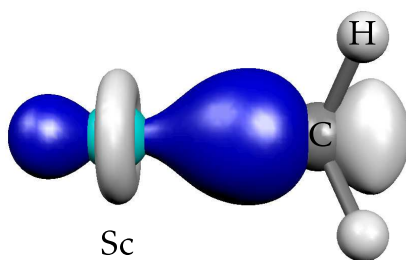


Abbildung 3.2: Isooberflächendarstellung des HOMO von **1** bei einem Konturwert von ± 0.12 au.

erklärt werden, die bereits mit dem Auftreten der jeweiligen Ladungskonzentrationen korreliert worden sind.

Allerdings besitzt $L(\mathbf{r})$ des HOMO nicht nur das eine lokale Maximum, das bisher diskutiert worden ist, sondern auch ein lokales Maximum bei 0.07\AA auf der *cis*-Seite. Dieses Maximum ist in $L(\mathbf{r})$ beinahe um den Faktor fünf größer als das auf der *trans*-Seite und dennoch ist die *trans*-LICC stärker ausgeprägt als die BCC. Durch den geringen Abstand zum Sc-Atom befindet sich das Maximum auf der *cis*-Seite in einem Bereich, der zu der zweiten elektronischen Schale gehört. Betrachtet man $L(\mathbf{r})$ der Gesamtelektronendichte, so zeigt sich dort in dem relevanten Bereich ebenfalls eine Asymmetrie zwischen der *cis*- und der *trans*-Seite. Die größeren Werte auf der *cis*-Seite lassen sich analog zur dritten Schale nicht mit den übrigen Beiträgen erklären, sondern sind direkt mit dem HOMO verknüpft. Somit lässt sich an dieser Stelle bereits festhalten, dass sich die Beiträge des für die Bindungsbildung verantwortlichen HOMOs auch in die inneren elektronischen Schalen des Sc-Atoms in **1** fortsetzen.

Um die Asymmetrie in $L(\mathbf{r})$ der inneren Schalen genauer zu untersuchen, wird im Folgenden die Wellenfunktion des HOMO betrachtet. Dabei wurden die Beiträge der Basisfunktionen (BFs) mit gleicher Quantenzahl l einzeln bestimmt und in Abbildung 3.1 entlang der Sc–C-Achse aufgetragen. Diese Beiträge besitzen eine unterschiedliche radiale nodale Struktur, wodurch sich vor allem die Beiträge nahe an der Atomposition unterscheiden und auch für den Unterschied zwischen *cis*- und *trans*-Seite in $L(\mathbf{r})$ der Gesamtelektronendichte verantwortlich sein müssen.

Doch zunächst soll die Wellenfunktion des HOMO im Bereich der dritten Schale betrachtet werden, welche in Abbildung 3.1 durch die Nulldurchgänge der *s*-Basisfunktionen gekennzeichnet werden. Diese weist auf der *trans*-Seite des Sc-

Atoms bei etwa -0.3\AA ein lokales Minimum auf, welches sich in der Elektronendichte des HOMO zu einem Maximum an der gleichen Position ausformt. Dieses Maximum ist für die Bildung der CC in $L(\mathbf{r})$ des HOMO zuständig, das bei -0.2\AA auftritt (siehe oben sowie Abbildung 3.3). Zusammen mit den Beiträgen der übrigen MOs führt dies zum Auftreten der *trans*-LICC in der Valenzschale des Scandiumatoms bei -0.43\AA .

Der Grund für das lokale Minimum der Wellenfunktion des HOMOs lässt sich durch die beteiligten Beiträge zum HOMO (a_1 Symmetrie) erklären, denn die d_{z^2} -BFs besitzen entlang der Sc–C-Achse durchweg negative Werte mit einem lokalen Minimum bei etwa $\pm 0.3\text{\AA}$. In diesem Bereich besitzt auch die Summe der p_z -BFs eine lokale Extremstelle, bei der es sich auf der *trans*-Seite um ein Minimum bzw. auf der *cis*-Seite um ein Maximum handelt. Auf der *cis*-Seite überlappen sich die d - und p -BFs destruktiv, was zur Abwesenheit einer lokalen Extremstelle in der Wellenfunktion des HOMO führt. Die beiden Beiträge überlagern sich aber auf der *trans*-Seite konstruktiv, was zu einem starken Minimum im HOMO führt. Diese lokale Extremstelle kann für das Auftreten der starken *trans*-LICC in $L(\mathbf{r})$ der Gesamtelektronendichte verantwortlich gemacht werden.

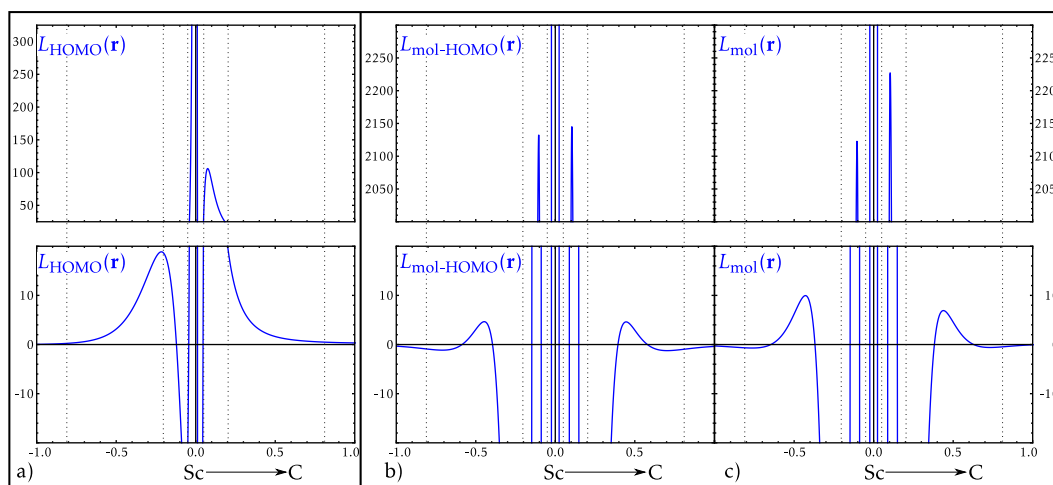


Abbildung 3.3: 1d Profilschnitt von $L(\mathbf{r})$ in $e\text{\AA}^{-5}$ gegen die Koordinate relativ zum Scandiumatom (in \AA) entlang der Sc–C Bindungsachse in **1** für (a) das HOMO, (b) alle MOs außer des HOMO (mol-HOMO) (c) alle MOs (mol) jeweils für die Valenzregion (unten) und die inneren Elektronenschalen (oben).

Neben diesem Minimum in der dritten Schale zeigt sich noch ein weiteres bei einem Abstand von 0.1\AA auf der *cis*-Seite, also bei einem Abstand, der der zweiten

Schale des Scandiumatoms entspricht. In der Elektronendichte des HOMO zeigt sich an dieser Stelle ein lokales Maximum, das sogar leicht höhere Werte besitzt als das Maximum auf der *trans*-Seite. Im Bereich der zweiten Schale besitzt das HOMO auf der *trans*-Seite keine Extremstelle und weist durchgängig kleinere Werte als auf der *cis*-Seite auf. Dieses Verhalten sollte in $L(\mathbf{r})$ zu einer Asymmetrie zwischen der *cis*- und der *trans*-Seite des Sc-Atoms in der zweiten Schale führen, die sich auch auf $L(\mathbf{r})$ des HOMO niederschlägt (siehe Abbildung 3.3a). Während auf der *trans*-Seite die Elektronen im HOMO je nach Abstand entweder lokal konzentriert ($L(\mathbf{r}) > 0$) oder verarmt sind ($L(\mathbf{r}) < 0$) und somit relativ geringe Absolutwerte in $L(\mathbf{r})$ aufweisen, entsteht auf der *cis*-Seite ein lokales Maximum. Dieses lokale Maximum besitzt deutlich größere Werte als das für die Bildung der *trans*-LICC verantwortliche auf der *trans*-Seite. Daher kann man in der zweiten Schale des Sc-Atoms in **1** ein Polarisationsmuster erwarten, welches von einer sphärisch-symmetrischen Verteilung abweicht. Auf der *cis*-Seite sollte dies zu einer Ausbildung einer lokalen Ladungskonzentration führen, die diese Schale dominiert, während auf der *trans*-Seite die Beiträge wenn überhaupt zu einer schwächeren Ladungskonzentration führen und durch die Nullstelle in $L(\mathbf{r})$ des HOMO im entsprechenden Bereich sogar eine Ladungsverarmungszone ausbilden kann.

Diese Vorhersage stimmt gut mit dem tatsächlichen Polarisationsmuster der zweiten Schale überein, dass in Abbildung 3.1a dargestellt ist. Die stärkste Ladungskonzentration ($53668 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$) befindet sich auf der *cis*-Seite (siehe Tabelle 3.2) und wird als bindende Ladungskonzentration klassifiziert, da sie von den Beiträgen des HOMO und somit der Bindungsbildung erzeugt wird. Für eine eindeutige Nomenklatur der Ladungskonzentrationen wird für die CCs der inneren Schalen die entsprechende Schale hinzugefügt und die Ladungskonzentration wird als BCC(2) bezeichnet.³ Auf der *trans*-Seite bildet sich in der zweiten Schale eine Verarmungszone aus, die als *trans*-CD(2) bezeichnet wird und einen Wert von $51166.5 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ besitzt. Neben diesen beiden Extremstellen tritt eine torusförmige CC auf, die sich deutlich auf der *trans*-Seite befindet. Diese *t*-LICC(2) besitzt einen Wert von $51386 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ und damit einen Wert zwischen *trans*-CD(2) und BCC(2). Die relative Stärke dieser drei Extremstellen in $L(\mathbf{r})$ hat sich im Vergleich zur Valenzschale also umgedreht.⁴

³ Auch den CCs in der Valenzschale können die zusätzliche Information über die Schale hinzugefügt werden. Darauf wird aber im Rahmen dieser Arbeit verzichtet und die in der Literatur üblichen Bezeichnungen verwendet.

⁴ Dieser Trend im Polarisationsmuster zeigt sich nicht nur in $L(\mathbf{r})$ sondern auch in der ELF, deren Ergebnisse in Tabelle 3.2 und Abbildung A.2 im Anhang zusammengefasst sind.

Die unterschiedliche Stärke der CCs lässt sich wiederum durch die einzelnen Beiträge zur Wellenfunktion des HOMO erklären, wie dies bereits für die Valenzschale diskutiert wurde. Die *d*-BFs weisen im Bereich der zweiten Schale zwar kein lokales Maximum auf, aber sie besitzen nach wie vor signifikante negative Werte (siehe Abbildung 3.1a). Die *p*-BFs besitzen in diesem Bereich eine lokale Extremstelle, die sich aber sehr nahe an der Grenze zur ersten Schale befindet. Durch den radialen Knoten bei $\pm 0.3 \text{ \AA}$ besitzen die *p*-Beiträge in der zweiten Schale das entgegengesetzte Vorzeichen wie in der dritten Schale und weisen auf der *cis*-Seite negative Werte auf. Dieser negative Beitrag der *p*-BFs verstärkt sich mit denen der *d*-BFs zu dem lokalen Minimum bei 0.1 \AA , das für die Bildung der starken BCC(2) verantwortlich ist. Auf der *trans*-Seite schwächen sich diese Beiträge dagegen so ab, dass die Wellenfunktion des HOMO in diesem Bereich geringere Absolutwerte besitzt und sich eine Ladungsverarmungszone in $L(\mathbf{r})$ bildet.

Neben den beiden Arten von axialen Ladungskonzentrationen in **1** kann auch das Auftreten der *t*-LICC auf die einzelnen Orbitalbeiträge zurückgeführt werden. Zunächst ist die Existenz dieser CC auf den torusförmigen Orbitallappen der d_{z^2} -Beiträge zurückzuführen. Allerdings ist die *t*-LICC(2) deutlich auf die *trans*-Seite verschoben, was nicht allein durch die *d*-Beiträge erklärt werden kann, durch die der Torus um die Atomposition zentriert sein müsste. Hier zeigt sich vielmehr auch ein Einfluss der *p*-BFs, die eine angulare Knotenfläche besitzen, in der sich die Atomposition befindet und die senkrecht auf der Sc–C-Achse steht. Im Valenzbereich besitzen die *p*-BFs wie in axialer Richtung auf der *cis*-Seite positive und auf der *trans*-Seite negative Werte, während der Torus der *d*-Beiträge das entgegengesetzte Vorzeichen wie in axialer Richtung und damit positive Werte aufweist. Dies führt zu einer leichten Verschiebung der *t*-LICC auf die *cis*-Seite, auch wenn dieser Effekt auf den ersten Blick kaum wahrnehmbar ist. In der zweiten Schale zeigt sich eine deutlichere Verschiebung der *t*-LICC(2) auf die *trans*-Seite. Analog zu den Argumenten entlang der Achse ändert sich lediglich für die *p*-BFs das Vorzeichen, was zur Umkehr des relativen Vorzeichens und somit zu einer Verstärkung der beiden Beiträge auf der *trans*-Seite führt. Zur Erklärung, warum dieser Effekt in der inneren Schale ausgeprägter ist als in der dritten Schale, kann man die Beiträge der *s*-BFs zu Rate ziehen, die bislang nur zur Definition der Schalengrenze verwendet worden sind. Diese Beiträge besitzen im Bereich des Torus die gleichen Werte wie bei entsprechendem Abstand entlang der Achse und sind somit in der dritten Schale positiv. Dies führt zu einer Verstärkung des ebenfalls positiven Torus, wodurch das Verschieben durch die *p*-Beiträge auf die *cis*-Seite erschwert wird. Durch den

radialen Knoten der s -BF besitzen diese in der zweiten Schale einen negativen Wert und schwächen somit den Torus der d -Beiträge. Ein solcher, schwächerer Torus kann durch die p -Beiträge, welche in der zweiten Schale zudem größer sind als in der dritten, signifikant auf die *trans*-Seite verschoben werden. Durch die Betrachtung des LCAO lassen sich für **1** somit die Position sowie die relative Stärke des CCs der zweiten und dritten Schale vorhersagen. Die Betrachtung der Wellenfunktion des HOMO legt aber ebenfalls eine asymmetrische Verteilung der Elektronendichte in der ersten Schale nahe, so dass auf der *trans*-Seite mehr Elektronendichte akkumuliert ist. Ein solcher Effekt kann aber nicht als Ladungskonzentration in $L(\mathbf{r})$ aufgelöst werden, weshalb auf die Bestimmung des Polarisationsmusters der ersten Schale in Abschnitt 3.1.3 detailliert eingegangen wird.

Tabelle 3.2: $L(\mathbf{r})$ an den Orten der LCC bzw. ELF an den Orten ihrer Maxima in den einzelnen Elektronenschalen der Übergangsmetallatome in **1** und **2**. Der Radius r gibt den Abstand des entsprechenden lokalen Maximums von der Atomposition an, $L(\mathbf{r})$ in $e\text{\AA}^{-5}$ und r in \AA .

	CC	$L(\mathbf{r}_c)$	$r_{L,c}$	ELF	$r_{ELF,c}$
1	<i>trans</i> -LICC	239.9	0.429	0.936	0.607
	<i>t</i> -LICC	168.5	0.437	0.906	0.596
	BCC	166.4	0.439	0.882	0.555
	<i>trans</i> -CD(2)	51,166.5	0.104	0.846	0.151
	<i>t</i> -LICC(2)	51,385.8	0.104	0.849	0.152
	BCC(2)	53,668.0	0.104	0.854	0.153
2	<i>trans</i> -LICC	25.94	0.633	0.894	0.834
	<i>t</i> -LICC	14.74	0.630	0.875	0.798
	BCC	6.54	0.647	0.732	0.721
	<i>trans</i> -LICC(3)	16,491.8	0.184	0.781	0.238
	<i>t</i> -LICC(3)	16,234.1	0.184	0.780	0.238
	BCC(3)	15,988.6	0.185	0.780	0.239
	<i>trans</i> -LICC(2)	1,927,131.9	0.051	0.779	0.066
	<i>t</i> -LICC(2)	1,927,638.0	0.051	0.780	0.066
	BCC(2)	1,953,496.0	0.051	0.781	0.066

Die Überlegungen über das Polarisationsmuster der zweiten und dritten Schale des Sc-Atoms in **1** können auch auf das Modellsystem **2** übertragen werden. Die

vierte Schale des Y-Atoms stellt die effektive Valenzschale dar, deren Polarisationsmuster in Abbildung 3.1b dargestellt ist. Dabei finden sich die gleichen Ladungskonzentrationen wie in 1 wieder und die *trans*-LICC stellt mit $25.9 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ die stärkste Ladungskonzentration dar (siehe Tabelle 3.2). Die Absolutwerte der CCs sind in 2 niedriger als in 1, was von dem Ausdämpfen der äußeren Schalen durch die Beiträge der inneren Schalen herrührt. [255] Die relative Stärke der einzelnen CCs bleibt aber erhalten, denn der Wert der *t*-LICC ($14.7 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$) liegt zwischen dem der *trans*-LICC und der BCC ($6.5 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$).

Das Polarisationsmuster der effektiven Valenzschale lässt sich analog zu dem von 1 durch die am HOMO beteiligten *d*- und *p*-Beiträge erklären, die in Abbildung 3.1b dargestellt sind. Sowohl diese beiden Beiträge als auch die Wellenfunktion des HOMO besitzen in diesem Bereich auf der *trans*-Seite positive Werte, was zu einem Maximum in der Wellenfunktion bzw. der Elektronendichte des HOMO bei -0.6\AA führt. Dieses Maximum führt zu der *trans*-LICC in der Valenzschale des Y-Atoms bei -0.63\AA , das die stärkste CC der Valenzschale darstellt.

Auf der *cis*-Seite zeigt sich in diesem Bereich wiederum kein Extremum, aber auch in der zweitäußersten Schale, in diesem Fall die dritte, zeigt sich ebenfalls kein lokales Maximum der Elektronendichte des HOMO. Dieses befindet sich in der dritten Schale wie in der Valenzschale auf der *trans*-Seite bei -0.1\AA . Da sowohl die *d*- und die *p*-BF bei einem Abstand von etwa 0.3\AA einen radialen Knoten besitzen, ändert sich in der dritten Schale das Vorzeichen aller Beiträge und die Wellenfunktion besitzt nun ein Minimum. Das relative Vorzeichen bleibt aber unverändert und führt zu einer lokalen Extremstelle auf der *trans*-Seite. Dies führt zu dem qualitativ gleichen Polarisationsmuster in der dritten Schale wie in der Valenzschale (siehe 3.1b), das durch die starke *trans*-LICC(3) ($16492 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$) dominiert wird. Die BCC(3) ist mit $15989 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ wiederum die schwächste CC, während die *t*-LICC(3) mit $16234 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ einen Wert zwischen den anderen beiden CCs annimmt.

Die Umkehr der Stärke der CCs findet in der zweiten Schale statt (siehe Abbildung A.1 im Anhang), in der die BCC(2) mit $1953496 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ die stärkste CC darstellt. Die *t*-LICC(2) ($1927638 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$) ist deutlich schwächer als die BCC, aber immer noch die zweitstärkste CC. Der einzige qualitative Unterschied zur zweiten Schale in 1 zeigt sich auf der *trans*-Seite, wo sich in 2 eine *trans*-LICC bei einem Wert von $1927132 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ befindet. Da es sich dabei um die schwächste CC in dieser Schale handelt, ist die Abweichung des Polarisationsmusters in der zweiten Schale beider Verbindungen doch nicht so gravierend. Nur der *p*-Beitrag besitzt zwischen zweiter und dritter Schale einen radialen Knoten, weshalb sich das relative Vorzei-

chen von d - und p -BF im Vergleich zu der dritten Schale umkehrt. Dies führt zu der starken BCC(2), aber auch zu einer gegenseitigen Schwächung auf der *trans*-Seite, so dass eine schwächere *trans*-LICC(2) zurückbleibt. Diese Situation kann analog zur Existenz der BCC und BCC(3) betrachtet werden, bei der trotz gegenseitiger Kompensation der einzelnen Beiträge eine CC in $L(\mathbf{r})$ der Gesamtelektronendichte zu sehen ist.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass wenn alle für die Ausbildung des Polarisationsmusters der effektiven Valenzschale beteiligten Beiträge beim Übergang zur nächst-inneren Schale ihr Vorzeichen ändern, das relative Vorzeichen und somit das Polarisationsmuster in dieser Schale erhalten bleibt. Ändert dagegen nur einer der Beiträge sein Vorzeichen, so ändert sich die relative Phasenlage der jeweiligen Orbitalbeiträge, was die Umkehr des Polarisationsmusters zur Folge hat. Beide Fälle treten bei der Betrachtung des Polarisationsmusters von 1 und 2 auf: Beim Übergang von der vierten in die dritte Schale des Yttriumatoms in 2 bleibt das Polarisationsmuster qualitativ erhalten, während es sich von der dritten zur zweiten Schale in beiden Verbindungen invertiert.

3.1.2 Einfluss der f -Orbitale auf die lokale elektronische Struktur

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt der Einfluss der d -Orbitale auf das Polarisationsmuster der Modellsysteme **1** und **2** untersucht worden ist, soll eine detaillierte Analyse zeigen, inwiefern sich eine Beteiligung der f -Orbitale an der Bindungsbildung auf das Polarisationsmuster von **3** auswirkt. [383] In der effektiven Valenzschale des La-Atoms, also in der fünften Schale, besitzt $L(\mathbf{r})$ keine Ladungskonzentrationen bei positiven Werten, sondern es treten lokale Maxima mit negativen Werten von $L(\mathbf{r})$ auf. Diese lokalen Maxima können aber analog zu CCs bei positiven Werten interpretiert werden, weshalb die Studie wie bei **1** und **2** ebenfalls anhand von $L(\mathbf{r})$ durchgeführt wird. Eine analoge Analyse der ELF ist ebenfalls möglich (siehe Abbildung A.2) und liefert vergleichbare Ergebnisse, was wiederum die Interpretierbarkeit von $L(\mathbf{r})$ bei solch schweren Elementen wie Lanthan zeigt.

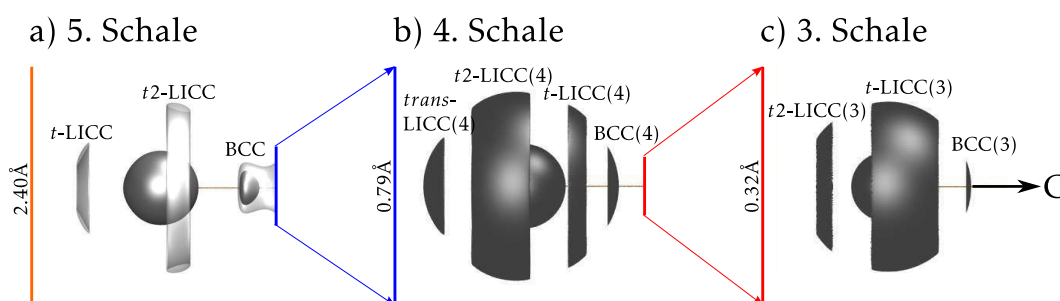


Abbildung 3.4: Isooberflächendarstellungen von $L(\mathbf{r})$ in der Umgebung des Lanthanatoms in **3** bei (a) $\pm 1.25 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, (b) $3220 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ und (c) $252,941 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$. Die Längenskalen verdeutlichen die Größe des jeweiligen Ausschnitts der einzelnen Schalen des Lanthanatoms.

Das Polarisationsmuster der fünften Schale des Lanthanatoms in **3** (siehe Abbildung 3.4a) zeigt bereits deutliche qualitative Unterschiede zu dem Polarisationsmuster der Valenzschale von **1** und **2**, was auf einen deutlichen f -Beitrag hindeutet. Bei der stärksten CC handelt es sich in **3** um die BCC, die mit $4.1 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ (siehe Tabelle 3.3) sogar positive Werte aufweist. Außerdem treten zwei torusförmige LICCs auf, die beide negative Werte besitzen. Die t -LICC (s. u. für Details zur Nomenklatur) befindet sich auf der *trans*-Seite und entsteht durch ein Aufspalten einer *trans*-LICC zu einem Torus. Sie ist mit $-1.2 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ schwächer ausgeprägt als die $t2$ -LICC, die einen Wert von $-0.5 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ besitzt und deutlich auf die *cis*-Seite verschoben ist.

Da es sich bei den an der Bindungsbildung beteiligten f -Orbitale am ehesten um

4*f*-Beiträge handelt, ist ein stärkerer Einfluss dieser Beiträge in der vierten Schale von $L(\mathbf{r})$ zu erwarten. Das Polarisationsmuster dieser Schale unterscheidet sich von dem in der Valenzschale qualitativ (siehe Abbildung 3.4b) und wird von einer starken *trans*-LICC(4) ($4187e\text{\AA}^{-5}$) dominiert. Die BCC(4) ist mit $3339e\text{\AA}^{-5}$ deutlich schwächer ausgeprägt. Des Weiteren treten wie in der Valenzschale zwei torusförmige LICC auf, von denen die *t2*-LICC(4) auf die *trans*-Seite verschoben ist und mit $3361e\text{\AA}^{-5}$ einen deutlich höheren Wert als die auf die *cis*-Seite verschobene *t*-LICC(4) ($3227e\text{\AA}^{-5}$) aufweist. Der Vergleich zwischen dem Polarisationsmuster der vierten und fünften Schale zeigt, dass die Anordnung der lokalen CCs in der vierten Schale beinahe ein Negativ zu dem der Valenzschale bilden.

Tabelle 3.3: $L(\mathbf{r})$ an den Orten der LCC bzw. ELF an den Orten ihrer Maxima in den einzelnen Elektronenschalen des Lanthanatoms in **3**, $L(\mathbf{r})$ in $e\text{\AA}^{-5}$, der Abstand r zum Lanthanatom in \AA .

LCC	$L(\mathbf{r}_c)$	r_{LCC}	ELF	r_{ELF}
<i>t</i> -LICC	-1.18	0.882	0.812	1.066
<i>t2</i> -LICC	-0.51	0.845	0.851	1.033
BCC	4.05	0.865	0.755	0.960
<i>trans</i> -LICC(4)	4,187.4	0.302	0.799	0.357
<i>t2</i> -LICC(4)	3,360.6	0.304	0.772	0.356
<i>t</i> -LICC(4)	3,227.3	0.305	0.767	0.357
BCC(4)	3,339.1	0.304	0.772	0.357
<i>t</i> -LICC(3)	253,085.5	0.109	0.759	0.134
<i>t2</i> -LICC(3)	254,627.8	0.109	0.759	0.134
BCC(3)	254,424.2	0.109	0.759	0.134
<i>trans</i> -LICC(2)	18,169,281.2	0.033	0.752	0.041
<i>t</i> -LICC(2)	18,173,137.0	0.033	0.752	0.041
BCC(2)	18,264,230.4	0.033	0.753	0.041

Eine solche Inversion lässt sich nicht allein durch *s*-, *p*-, und *d*-Beiträge erklären, da diese analog zu **2** alle einen radialen Knoten zwischen der Valenzschale und der vierten Schale haben. Für einen solchen Fall erwartet man bei einem Polarisationsmuster, das mit Hilfe eines einzelnen MOs erklärt werden kann, keine Umkehr der relativen Stärke der CCs. Um das Polarisationsmuster besser zu verstehen, wird im Folgenden eine MO-Analyse des HOMO durchgeführt (siehe Ab-

bildung 3.5), welches die La–C-Bindung (entlang der z-Achse) beschreibt. Betrachtet man die Beiträge des La-Atoms zum LCAO des HOMO, so besteht dies neben den $5d_{z^2}$ -Beiträgen (28%) und $6s$ -Beiträgen (2%) auch zu einem gewissen Anteil aus einem $4f_{z^3}$ -Orbital. Auf Grund der komplexeren Struktur des HOMO in **3** im Vergleich zu **1** lässt sich das Polarisationsmuster nicht anhand eines eindimensionalen Schnittes erklären, sondern es wird ein zweidimensionaler Schnitt herangezogen, welcher die beiden Tori abbilden kann. In dieser Ebene wird das $5d_{z^2}$ - und $4f_{z^3}$ -AO eines La^{2+} -Ions durch Isokonturlinien dargestellt sowie dessen Vorzeichen durch die entsprechende Hintergrundfarbe schematisch verdeutlicht (siehe Abbildung 3.5). Diese beiden AOs wurden gemäß ihres Beitrags zum HOMO gewichtet und das daraus resultierende df -Hybrid wird ebenfalls in Abbildung 3.5 dargestellt. Die Hintergrundfarbe verdeutlicht hier das Vorzeichen aus beiden AOs, d.h. bei einem blauen/roten Hintergrund sind beide AOs negativ/positiv, während eine Hintergrundfarbe in lila ein unterschiedliches Vorzeichen der AOs verdeutlicht.

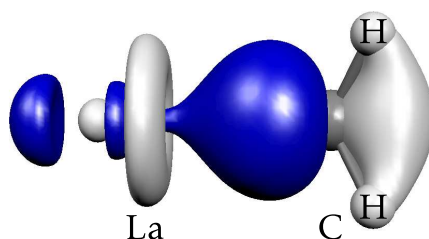


Abbildung 3.5: Isooberflächendarstellung des HOMO von **3** bei einem Konturwert von ± 0.08 au.

Durch diese schematische Betrachtung der Beiträge zum df -Hybrid lässt sich das Polarisationsmuster von **3** größtenteils erklären, wie zunächst am Beispiel der vierten Schale demonstriert werden soll. Startet man auf der *trans*-Seite bei entsprechendem Abstand (siehe Abbildung 3.6c), so besitzen beide AOs ein negatives Vorzeichen ($--$). Dadurch verstärken sich die Beiträge und in $L(\mathbf{r})$ der Gesamtelektronendichte lässt sich eine starke *trans*-LICC(4) beobachten. Folgt man einem Kreisbogen auf die *cis*-Seite, so besitzt zunächst das f_{z^3} -AO eine angulare Knotenfläche und wechselt das Vorzeichen. Dies führt zu einer destruktiven Überlagerung ($+--$) der beiden Orbitalbeiträge und in $L(\mathbf{r})$ zeigt sich eine Ladungsverarmungszone. Passiert man auch die angulare Knotenfläche des d_{z^2} -AOs, so befindet man sich in einem Bereich, in dem beide AOs eine torusförmige Gestalt annehmen. Da sich

beide durch ihr positives Vorzeichen verstärken (++), führt dies zu einer Ladungskonzentration in $L(\mathbf{r})$, die auf Grund ihres Entstehens aus zwei torusförmigen Beiträgen als $t2\text{-LICC}(4)$ bezeichnet wird. Sobald man sich auf der *cis*-Seite befindet, wechselt das f_{z^3} -AO sein Vorzeichen und beide Tori schwächen sich gegenseitig ab (+−), wodurch sich in $L(\mathbf{r})$ keine Ladungskonzentration in diesem Bereich befindet. Noch weiter auf der *cis*-Seite beginnt der Bereich des keulenförmigen Orbitallappens des d_{z^2} -AOs, der sich mit dem Torus des f_{z^3} -AOs verstärkt (−−). An dieser Stelle lässt sich in $L(\mathbf{r})$ eine CC auflösen, die als $t\text{-LICC}(4)$ bezeichnet wird, da sie sich aus dem Beitrag eines torusförmigen Orbitallappens (und eines keulenförmigen Orbitallappens) zusammensetzt. An dieser Stelle sei angemerkt, dass sich die für 1 und 2 verwendete Nomenklatur in dieses Schema einfügt. Denn bei diesen beiden Verbindungen entsteht die $t\text{-LICC}$ durch die Überlagerung des torusförmigen Bereichs des d_{z^2} -Beitrags mit dem keulenförmigen Orbitallappens der $p\text{-BFs}$. Die Existenz der $BCC(4)$ in 3 lässt sich allerdings nicht anhand dieses Schemas vorhersagen, denn dort erwartet man eine gegenseitige Schwächung (+−) der beiden Orbitalbeiträge und damit keine lokale Ladungskonzentration. Zur Erklärung dieser CC müsste man auch die quantitativen Beiträge der beiden Orbitale zu Rate ziehen, allerdings konnte bereits bei 1 und 2 das auftreten der BCC nicht allein aus der qualitativen Überlagerung der Orbitalbeiträge erklärt werden. Die beiden torusförmigen Ladungskonzentrationen, die nur im Fall von 3 auftreten, lassen sich dagegen korrekt vorhersagen.

Mit ähnlichen Überlegungen wie für die vierte Schale lässt sich auch das Polarisationsmuster der fünften Schale von 3 anhand der schematischen Überlagerung des $5d_{z^2}$ - und des $4f_{z^3}$ -AOs erklären. Startet man in einem entsprechenden Abstand zum La-Atom auf der *trans*-Seite, so besitzt das radial knotenlose $4f_{z^3}$ -AO nach wie vor ein negatives Vorzeichen (siehe Abbildung 3.6). Durch den radialen Knoten des d_{z^2} -AOs zwischen der vierten und fünften Schale führt dies zu einer destruktiven Überlagerung der beiden AOs. Folgt man einem kreisförmigen Pfad von der *trans*- auf die *cis*-Seite, so kann die Überlagerung der beiden Orbitale in der fünften Schale durch die Sequenz $+− \rightarrow ++ \rightarrow +− \rightarrow −− \rightarrow +− \rightarrow ++$ beschrieben werden. Der letzte Beitrag erklärt die starke BCC in der Valenzschale, die in $L(\mathbf{r})$ der Gesamtelektronendichte auftritt. Auch die beiden torusförmigen CCs lassen sich anhand dieses Schemas ablesen. Der Beitrag −− auf der *cis*-Seite entsteht aus zwei torusförmigen Orbitallappen der beiden AOs und wird als $t2\text{-LICC}$ klassifiziert. Auf der *trans*-Seite zeigt sich die $t\text{-LICC}$, die aus der Überlagerung des Torus des f_{z^3} - und der Keule des d_{z^2} -AOs entsteht (++). Durch dieses Schema wird deutlich, dass

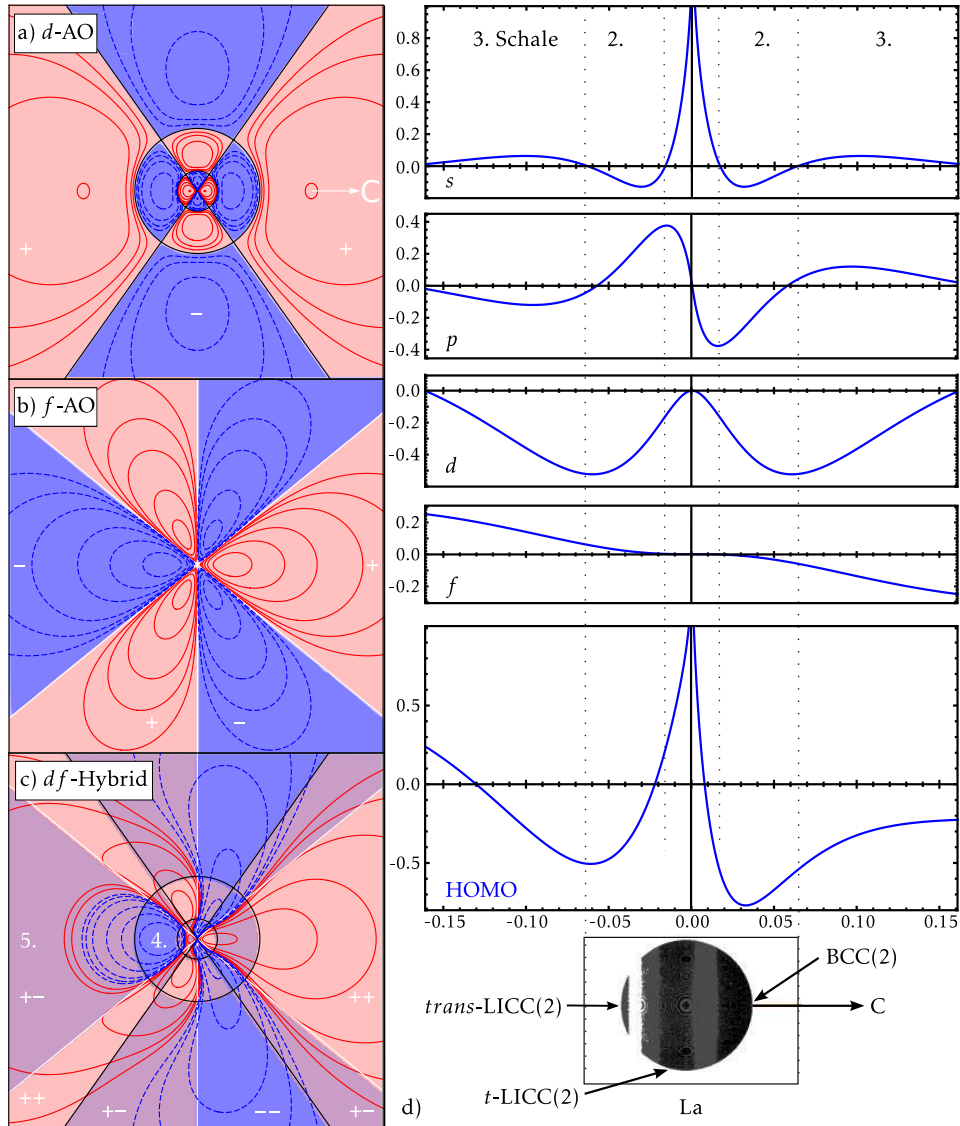


Abbildung 3.6: Isokonturliniendarstellung (a) des $5d_{z^2}$ -AO, (b) des $4f_{z^3}$ -AO und (c) deren Linearkombination entsprechend ihrer Gewichtung im LCAO des HOMO von 3. Die rote bzw. blaue Hintergrundfarbe deutet das jeweilige positive bzw. negative Vorzeichen der AO bzw. deren Linearkombination an, in c) sind Regionen mit entgegengesetzten Vorzeichen violett gefärbt; d) 1d-Profile entlang der La–C Bindungsachse durch die zum HOMO von 3 beitragenden Basisfunktionen, gruppiert nach dem jeweiligen l sowie des HOMO selbst (in a.u. aufgetragen gegen den Abstand von der Lanthanatomposition in Å). Unten: Eine Isooberflächendarstellung von $L(\mathbf{r}) = 18,165,666$ bzw. $18,170,486 \text{ eÅ}^{-5}$ der Gesamtelektronendichte, in der die Polarisation der $n = 2$ Schale des Lanthanatoms aufgelöst ist.

sich die *t*-LICC auf der *trans*-Seite durch die *f*-Beiträge vom Auftreten einer *trans*-LICC in **1** und **2** unterscheidet.

Abschließend wird noch das Polarisationsmuster der dritten und der zweiten Schale des La-Atoms in **3** näher betrachtet. Wie man anhand des eindimensionalen Schnittes in Abbildung 3.6 erkennt, wird die Wellenfunktion des HOMO im Bereich der dritten Schale von den *d*- und *f*-Beiträgen dominiert. Dadurch lassen sich die Position und Stärke der Ladungskonzentrationen durch das *df*-Hybrid erklären. Da das d_{z^2} -AO einen weiteren radialen Knoten zwischen der vierten und der dritten Schale besitzt, zeigt sich in der dritten Schale das gleiche Schema wie in der fünften Schale. Dies führt zu der Existenz einer BCC(3) und den beiden torusförmigen CCs *t*2-LICC(3) und *t*-LICC(3) (siehe Abbildung 3.4), wodurch die dritte Schale wiederum das gleiche Polarisationsmuster besitzt wie die Valenzschale.

In der zweiten Schale sind die *f*-Beiträge dagegen so weit abgesunken, dass sie für die Erklärung des Polarisationsmusters keine Rolle mehr spielen. Das Polarisationsmuster in der zweiten Schale von **3** setzt sich wie in **1** und **2** aus den *s*-, *p*- und *d*-Beiträgen zusammen, die anhand des eindimensionalen Schnittes erklärt werden können. Der negative Wert der *d*-Beiträge in **3** wird durch die *p*-Beiträge in der zweiten Schale auf der *trans*-/*cis*-Seite geschwächt/verstärkt. Dies führt zu der Ausbildung der starken BCC(2) (siehe Abbildung 3.6) und der Existenz einer schwachen *trans*-LICC(2). Zieht man noch die *t*-LICC(2) in Betracht, deren entstehen sich analog zu den Argumenten in Abschnitt 3.1.1 erklären lässt, so besitzen **3** und **2** in der zweiten Schale des Übergangsmetallatoms das qualitativ gleiche Polarisationsmuster.

Ähnlich wie in den Modellsystemen **1** und **2** lässt sich das Polarisationsmuster der inneren Schalen durch die radiale nodale Struktur der am HOMO beteiligten BFs erklären. Dabei ist es entscheidend, ob alle Beiträge bei einem Wechsel der Schalen das Vorzeichen wechseln oder nicht. Im ersten Fall besitzen die beiden betrachteten Schalen das gleiche Polarisationsmuster, während sich im letzten Fall das Polarisationsmuster qualitativ verändert oder invertiert wird. Da sich bei einer Betrachtung der vierten und fünften Schale des Lanthanatoms die Vorzeichen der *s*-, *p*- und *d*-Beiträge ändern, kann eine Inversion des Polarisationsmusters für die Verbindung **3** nur durch die Beteiligung von *f*-BFs am LCAO des HOMO und somit an der Bindungsbildung erklärt werden. Für eine solche Verbindung kann somit die Änderung des Polarisationsmusters zwischen den beiden äußersten Schalen des Lanthanatoms als Kriterium verwendet werden, um aus der Elektronendichteverteilung auf eine Beteiligung der *f*-Orbitale an der chemischen Bindung zu

schließen.

3.1.3 Polarisierungen in der ersten elektronischen Schale

Durch die topologische Analyse der Elektronendichteverteilung und ihres Laplacefeldes kann die Polarisation sowohl der Valenz als auch der inneren elektronischen Schalen in 1, 2 und 3 aufgelöst werden und mit der Struktur des HOMO korreliert werden. Die in der Literatur etablierten Funktionen wie $L(\mathbf{r})$ scheitern aber, wenn das Polarisationsmuster der ersten Schale betrachtet werden soll. Daher soll im Folgenden eine Funktion vorgestellt werden, mit der sich die Polarisation der Elektronendichteverteilung in der unmittelbaren Nähe der Atomposition darstellen lässt.

Der Ausgangspunkt hierfür stellt die in Abschnitt 2.2.2 vorgestellte Diskussion dar, welche Atome als Referenz für die Stockholder-Partitionierung [196] verwendet werden sollen, um möglichst sinnvolle Ladungen zu erhalten. Eine Antwort darauf ist die Berechnung der iterierten Stockholder-Atome (ISA) [216, 217], die in einem iterativen Prozess an die Elektronendichteverteilung des Moleküls angepasst werden. Zur Berechnung der entsprechenden Ladung wird nämlich die Elektronendichte eines Stockholder-Atoms integriert, wobei die Integration in eine radiale und eine angulare zerlegt wird. Führt man die letztgenannte Integration zuerst aus, erhält man eine sphärisch-gemittelte Elektronendichte eines Stockholder-Atoms, die als neue atomare Elektronendichte in dem iterativen Verfahren verwendet werden kann. Mit dieser sphärisch-gemittelten atomaren Elektronendichte lässt sich nun die Deformationsdichte

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \sum_{i=1}^N \bar{\rho}_i(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|) \quad (3.1)$$

berechnen, wenn man die promolekulare Elektronendichte aus den atomaren Elektronendichten $\bar{\rho}_i(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)$ des i -ten der N Atome des Moleküls an Position \mathbf{R}_i zusammensetzt. Dabei wird die atomare Elektronendichte aus dem finalen Zyklus der ISA-Methode verwendet.⁵

Die Berechnung der Deformationsdichte erfolgt also in einem zweistufigen Verfahren: Zuerst werden die ISA-Ladungen konvergiert und die entsprechenden

⁵ Da sich die Stockholder-Gewichtung nahe an der Atomposition durch die Konvergenz der ISA-Atome kaum ändert, können alternativ auch die sphärisch-gemittelten (nicht iterierten) Stockholder-Atome als Referenz für die Deformationsdichte verwendet werden. Ein Vergleich der Deformationsdichten mit unterschiedlichen atomaren Referenzen wurde am Beispiel des Moleküls SiH_4 in Abbildung 7.4 durchgeführt.

Elektronendichten der ISA auf dem radialen Integrationsgrid gespeichert. Anschließend wird die Deformationsdichte berechnet, wobei die Elektronendichte des Promoleküls an den betrachteten Punkten durch eine Interpolation der atomaren Elektronendichten bestimmt wird. Anders als bei einer Deformationsdichte, bei der freie Atome im Grundzustand als Referenz verwendet werden, unterscheiden sich die atomaren Elektronendichten eines Elements, außer wenn die Atome z.B. durch die molekulare Symmetrie äquivalent sind.

In der Tat lässt sich die erste Schale sowohl der Übergangsmetallatome als auch des Kohlenstoffatoms in **1**, **2** und **3** durch die Deformationsdichte mit sphärisch-gemittelten ISA als Referenz auflösen, wie die Abbildung 3.7 zeigt. Doch bevor die Polarisierung der innersten Schale diskutiert wird, soll der Fokus zunächst auf der Vergleichbarkeit der Deformationsdichte mit $L(\mathbf{r})$ liegen. So zeigt sich zum Beispiel für **1** (Abbildung 3.7a, b) ein Maximum auf der *trans*-Seite des Sc-Atoms und zwei Maxima über- und unterhalb des Sc-Atoms, welche im dreidimensionalen Raum Teil eines Torus sind. Die Maxima lassen sich mit der *trans*-LICC und der *t*-LICC korrelieren, wie sie von $L(\mathbf{r})$ in der Valenzschale der Sc-Atoms aufgelöst werden. Bei einem kleineren Abstand zum Sc-Atom befindet sich in der Deformationsdichte ein Maximum auf der *cis*-Seite, das für die Ausbildung der starken BCC(2) in $L(\mathbf{r})$ verantwortlich ist.

In **2** treten in einem Abstand, der der Valenzschale des Y-Atoms entspricht, ebenfalls das Maximum auf der *trans*-Seite und der Torus auf, aus denen *trans*-LICC und *t*-LICC in $L(\mathbf{r})$ entstehen. Bei kleineren Abständen zur Position des Y-Atoms zeigt sich in der Deformationsdichte wiederum die gleiche Struktur, was nicht verwunderlich ist, da die Valenzschale und die dritte Schale in $L(\mathbf{r})$ des Y-Atoms in **2** das gleiche Polarisationsmuster besitzen.

Auch für die Verbindung **3** stimmen das Polarisationsmuster in der Deformationsdichte und $L(\mathbf{r})$ gut überein. In einem Abstand, der der vierten Schale entspricht, zeigt sich in der Deformationsdichte z.B. ein Maximum auf der *trans*-Seite und ein stark auf die *trans*-Seite verschobener Torus. Diese Maxima lassen sich mit der *trans*-LICC(4) und der *t*-LICC(4) identifizieren, die von $L(\mathbf{r})$ gezeigt werden. Bei einem größeren Abstand findet sich unter anderem ein Torus auf der *cis*-Seite, der in $L(\mathbf{r})$ die *t*2-LICC ausbildet. Zusammenfassend kann man an dieser Stelle feststellen, dass sich in der Deformationsdichte die gleichen Informationen ablesen lassen wie in $L(\mathbf{r})$, auch wenn die Analyse auf den ersten Blick durch die nicht vollständig aufgelöste atomare Schalenstruktur etwas komplizierter erscheint.

Der Nutzen der Deformationsdichte zeigt sich, wenn man das Polarisationsmus-

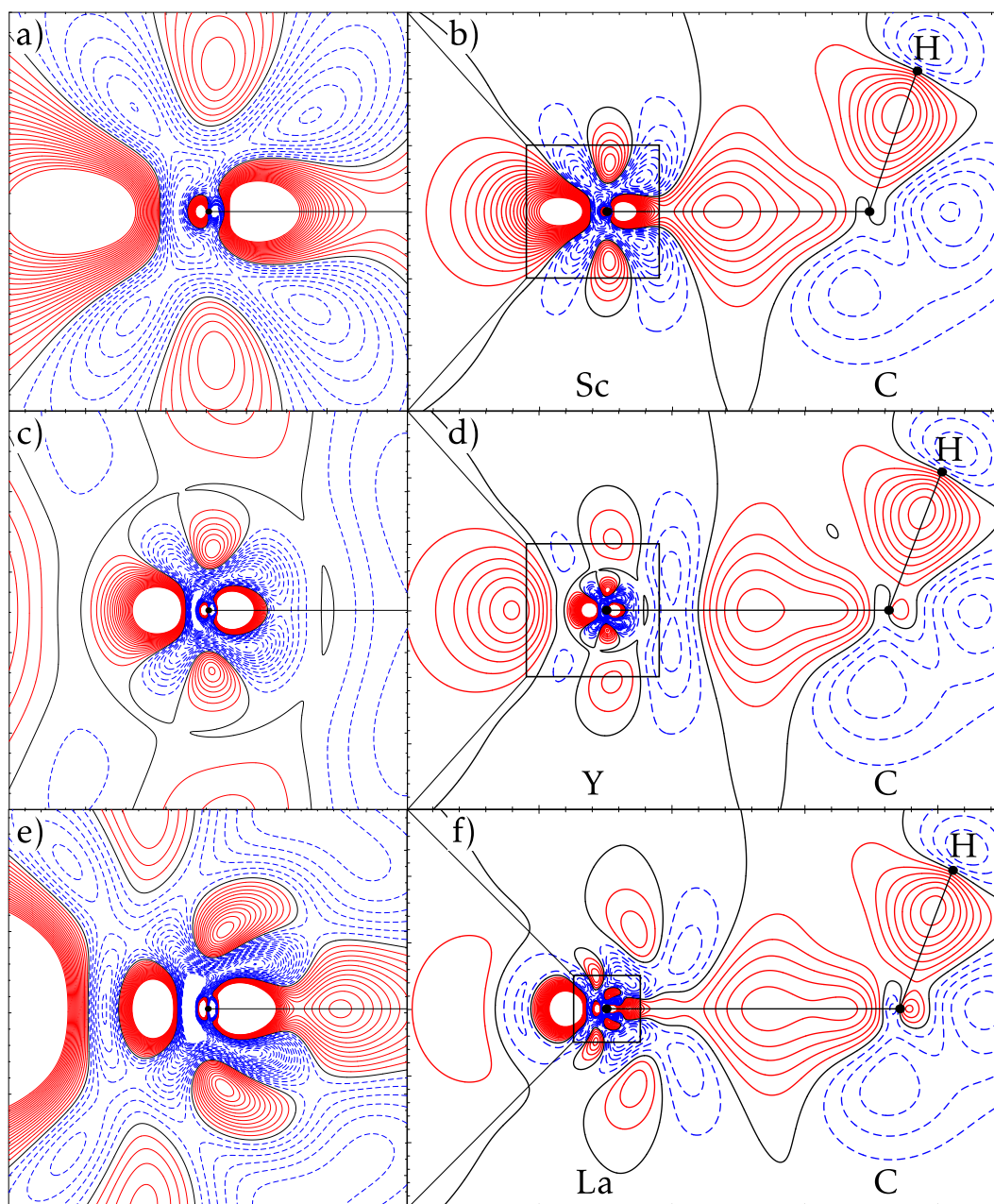


Abbildung 3.7: Deformationsdichtekarte mit sphärisch-gemittelten iterierten Stockholder-Atomen als Referenz in der Molekülebene von **1** (a,b), **2** (c,d) und **3** (e,f) um das Übergangsmetallatom (a,c,e) sowie im Bereich des kompletten Moleküls (b,d,f) bei Konturwerten von $\pm n \cdot 0.05 e\text{\AA}^{-3}$ ($n = 1, 2, \dots, 19$). Positive Konturwerte rot und durchgezogen, negative Konturwerte blau gestrichelt sowie die Nullkontur in schwarz.

ter der ersten Schale analysieren will. Bei allen drei Übergangsmetallen in **1**, **2** und **3** zeigt sich dort ein Dipol, welcher auf der *trans*-Seite positive und auf der *cis*-Seite negative Werte besitzt. An der Atomposition selbst besitzt die Deformationsdichte einen Wert von null. Ein torusförmiges Maximum findet sich dagegen nicht. Betrachtet man die Beiträge des HOMO in diesem Bereich (siehe Abbildung 3.1 und 3.6), so sind die *d*-BFs nahezu auf Null gefallen und das Polarisationsmuster wird wie in Verbindungen mit Hauptgruppenelementen durch ein *sp*-Hybrid dominiert. Dort verstärken sich die *s*- und *p*-Beiträge auf der *cis*-Seite in der Valenzschale konstruktiv, was zu der Bildung einer starken BCC in $L(\mathbf{r})$ führt. Eine solche konstruktive Überlagerung dieser beiden Beiträge auf der *cis*-Seite zeigt sich auch in der zweiten Schale von **1**, **2** und **3** und ist neben den *d*-Beiträgen ein Grund für das Auftreten der BCC(2). Beim Wechsel von der zweiten in die erste Schale ändert der *s*-Beitrag durch den radialen Knoten sein Vorzeichen, während die *p*-Beiträge radial knotenlos sind. Dadurch ändert sich das relative Vorzeichen der *s*- und *p*-BFs und diese überlagern sich nun auf der *trans*-Seite konstruktiv. Dies führt zu dem Maximum auf der *trans*-Seite, das in der Deformationsdichte aller drei Verbindungen gefunden wird.

Die Deformationsdichte mit sphärisch-gemittelten ISA als Referenz kann aber auch eingesetzt werden, um die Polarisierung der leichteren Elemente wie des Kohlenstoffs zu untersuchen. Bei einer Deformationsdichte mit freien Atomen als Referenz zeigt sich häufig ein dem Bindungspartner zugewandtes Maximum in einem Abstand, so dass man es direkt mit der BCC in $L(\mathbf{r})$ korrelieren kann. Betrachtet man die Deformationsdichte mit sphärisch-gemittelten ISA als Referenz, so befindet sich dieses Maximum bei einem größeren Abstand, also im Bindungsbereich. Diese Deformationsdichte beschreibt also eher die Situation, wie sie die ELF enthüllt. Dort entsteht eine Lokalisierungsdomäne, da beide Atome Elektronen in die kovalente Bindung einbringen und ein Elektronenpaar entsteht. In der ersten Schale zeigt sich wiederum ein Dipol, dessen Maximum sich auf der *trans*-Seite zum *TM*-Atom befindet. Während in **1** dieser Dipol kaum ausgeprägt ist, nimmt seine Stärke mit steigender Kernladungszahl des Übergangsmetallatoms zu und ist in **3** am stärksten. Dies bedeutet, dass die kovalente *TM*-C-Bindung entlang dieser Serie (relativ zu den jeweiligen C-H-Bindungen) immer stärker wird. Ein solcher Trend lässt sich am *TM*-C-BCP nicht ablesen (siehe Tabelle 3.4), denn der Zunahme der kovalenten Bindung steht die Abnahme der Elektronendichteverteilung der immer diffuseren Übergangsmetallatome gegenüber. Zusätzlich spielen relativistische Effekte eine Rolle für die Stärke des BCP und entlang der Serie **1**, **2** und **3** bildet sich

das typische V-Muster aus, wenn man die Elektronendichte des BCP betrachtet. [259] Somit zeigt sich ein erster Hinweis, dass die Deformation der inneren Schalen zur Interpretation der chemischen Bindungsverhältnisse herangezogen werden kann, worauf im Laufe dieser Arbeit (Abschnitt 6.2) noch weiter eingegangen wird.

Bei einer in der Literatur bereits diskutierte Deformation der inneren Schalen handelt es sich um die Kontraktion, die durch die Bindungsbildung entsteht. [99] Eine solche sphärisch-symmetrische Deformation ist aber in den gezeigten Deformationsdichtekarten nicht sichtbar, was direkt aus der Definition der verwendeten Atome folgt. Diese entstehen durch eine sphärische Mittelung der in (iterierte) Stockholder-Atome zerlegte Gesamtelektronendichte und zeigen somit an, in welchem Bereich die Gesamtelektronendichte höhere bzw. niedrigere Werte besitzt als der Durchschnitt bei diesem Abstand zum Atom. Die Deformationsdichte mit sphärisch-gemittelten Stockholder-Atomen zeigt also gerade die asphärischen Deformationen der Elektronendichteverteilung an, während die sphärisch-symmetrischen Beiträge sich direkt auf das jeweilige Referenzatom auswirken. Durch die Berechnung der sphärisch-gemittelten ISA lassen sich die beiden Beiträge also entkoppeln und eine Kontraktion der inneren Elektronenschalen kann auf Basis der sphärisch-gemittelten ISA erfolgen.

Eine Möglichkeit, die Kontraktion der Elektronendichte des Kohlenstoffatoms durch die chemische Bindung zu quantifizieren, stellt die Analyse der Elektronendichte $\rho(0)$ an der Atomposition dar. [67, 99] Für Diamant wurde eine Reduktion von $\rho(0)$ von $865 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ des freien Atoms im Grundzustand (s^2p^2) auf $857 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ im Festkörper beobachtet, [67, 99] wobei der niedrigere Werte von $\rho(0)$ auf die geringere Anzahl der $2s$ -Elektronen in der Verbindung im Vergleich zum freien Atom zurückzuführen ist. Vergleicht man die Elektronendichte an der Atomposition mit der eines freien, aber sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms der SCM-Datenbank [385, 386], so nimmt die Elektronendichte in der Verbindung höhere Werte als das Referenzatom an, [99] wie man es für eine Kontraktion erwarten kann. Da im Allgemeinen die Elektronenkonfiguration eines Atom in einem Molekül nicht bekannt ist, bietet es sich an, die Elektronendichte an der Atomposition mit dem freien Atom im Grundzustand zu vergleichen. Für ein freies Kohlenstoffatom, das mit der gleichen Methode wie die Verbindungen **1**, **2** und **3** berechnet wurde, ergibt sich $\rho(0) = 869 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Für das Kohlenstoffatom in **1**, **2** und **3** findet sich jeweils der gleiche Wert von $858 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Ein Trend entlang der Serie **1**, **2** und **3** kann erst auf der ersten Nachkommastelle erkannt werden, dieser wird aber nicht weiter diskutiert. Der Effekt der Kontraktion wird nämlich auch vom Ladungsübertrag im Rahmen

des ionischen Anteils der Bindung überlagert, der sich ebenfalls ändern und den Wert $\rho(0)$ beeinflussen kann. Die erhaltenen Werte von $\rho(0)$ in 1, 2 und 3 sind sehr gut mit dem Wert in Diamant vergleichbar, da in beiden Fällen die Elektronendichte um etwa 1% kleiner wird. Somit kann mit Hilfe der sphärisch-gemittelten ISA auch die Kontraktion durch die chemische Bindung diskutiert werden.

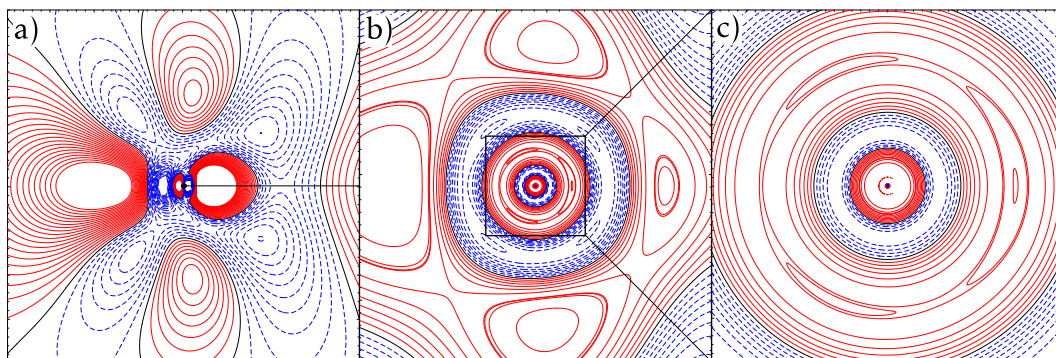


Abbildung 3.8: Deformationsdichtekarte mit sphärisch-gemittelten iterierten Stockholder-Atomen als Referenz (a) und die ELF (b bzw. eine Vergrößerung der ersten beiden Schalen in c) einer DHF-Rechnung von 1 um das Sc-Atom. Konturen wie in Abbildung 3.7 (a) bzw. bei $0.50 + n \cdot 0.05$ ($n = 1, 2, \dots, 9$), 0.852, 0.860, 0.996345; Kontur bei 0.50 in schwarz sowie Konturen größer/kleiner als 0.50 rot durchgezogen/ blau gestrichelt (b,c).

Abschließend soll noch auf die Zuverlässigkeit eingegangen werden, mit der die Polarisierung der ersten Schale mit Hilfe der Deformationsdichte aufgelöst werden kann. Dazu wird sie mit der ELF verglichen, die, wenn sie aus einer voll-relativistischen Wellenfunktion eines Atoms bestimmt wird, an der Atomposition einen Wert von null annimmt. [358] Dadurch wird die erste Schale als lokales Maximum in der ELF aufgelöst, dass bei Abständen größer als null auftritt (siehe Abbildung 2.10 für das Pt-Atom). Für den Vergleich mit der ELF wurde eine DHF-Rechnung von 1 durchgeführt, deren ELF und Deformationsdichte mit sphärisch-gemittelten ISA als Referenz in Abbildung 3.8 dargestellt ist. Durch die Änderung der Rechnungsparameter (Basissatz, relativistische Korrektur und vor allem die Beschreibung der Korrelation in der DHF- im Vergleich zur BP86-Rechnung) müssen die Ergebnisse nicht mit den oben diskutierten Resultaten übereinstimmen, aber die ELF (Abbildung 3.8b) enthüllt in der zweiten und dritten Schale das qualitativ gleiche Polarisationsmuster, das bereits diskutiert wurde. In der ersten Schale sind die Elektronen auf der *trans*-Seite lokalisiert (Abbildung 3.8c), was

mit der Deformationsdichte der DHF-Rechnung (Abbildung 3.8) übereinstimmt, die (im Einklang mit der DFT-Rechnung) eine stärkere Akkumulation der Elektronendichte auf der *trans*-Seite anzeigt. Dass die Deformationsdichte und die ELF die gleichen Ergebnisse bezüglich der Polarisierung der ersten Schale liefern, ist ein Hinweis, dass beide Funktionen für diesen Zweck verwendet werden können. Allerdings ist eine voll-relativistische Beschreibung nur für Modellsysteme möglich, während für größere Systeme quasi-relativistische Modellhamiltonoperatoren herangezogen werden müssen, bei deren Verwendung die Polarisierung der ersten Schale nicht mit der ELF aufgelöst werden kann. Daher stellt die Deformationsdichte das Mittel der Wahl dar, wenn es darum geht, die Elektronendichteverteilung aller Schalen zu analysieren.

3.2 Das Multipol-Modell bei subatomarer Auflösung

Die Ergebnisse des vorangegangenen Abschnitts 3.1 haben gezeigt, dass sich eine Polarisierung, die durch die Bindungsbildung hervorgerufen wird, bis in die Nähe des Atomkerns fortsetzt und somit die lokale elektronische Struktur aller Schalen davon betroffen ist. Das in Abschnitt 2.3 vorgestellte HC-Modell ist durch seine knotenlosen Radialfunktionen darauf ausgelegt, die Polarisierung in der Valenzschale der Atome zu beschreiben. Eine Fortsetzung der Polarisierung der inneren Schalen findet also nicht statt und, da die energetisch tiefer gelegenen Atomorbitale als sphärisch-symmetrisch angenommen werden, können diese ebenfalls keine Deformation der inneren Schalen beschreiben. Um die Effekte der Bindungsbildung in allen Schalen beschreiben zu können, muss also das HC-Modell erweitert werden. [387]

In der üblichen Form wird die Gesamtelektronendichte im Rahmen des HC-Modells in atomare Beiträge $\rho_{at}(\mathbf{r})$ zerlegt, die aus einem gegenüber dem Atom unveränderten, sphärisch-symmetrischen Anteil $\rho_c(r)$, einem veränderbaren, aber ebenfalls sphärisch-symmetrischen Teil $\rho_v(r)$ und einem Anteil, der die asphärische Verteilung der Elektronendichte beschreibt, bestehen. In der erweiterten Form des HC-Modells, oder kurz EHC-Modell, wird die Elektronendichte eines solchen Pseudoatoms noch weiter aufgespalten und durch mehrere MP-Sätze an der entsprechenden Atomposition beschrieben. Die atomare Elektronendichte im Rahmen des EHC-Modells lässt sich als

$$\begin{aligned}
 \rho_{at}(\mathbf{r}) = & [P_{1,c}\rho_{1,c}(r)] + \left(P_{1,v}\kappa_{1,v}^3\rho_{1,v}(\kappa_{1,v}r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa_{1,l}^3 R_l(\kappa_{1,l}) \sum_{m=-l}^l P_{1,lm} d_{lm}(\theta, \phi) \right) \\
 + & [P_{2,c}\rho_{2,c}(r)] + \left(P_{2,v}\kappa_{2,v}^3\rho_{2,v}(\kappa_{2,v}r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa_{2,l}^3 R_l(\kappa_{2,l}) \sum_{m=-l}^l P_{2,lm} d_{lm}(\theta, \phi) \right) \\
 + & \dots \\
 + & [P_{z,c}\rho_{z,c}(r)] + \left(P_{z,v}\kappa_{z,v}^3\rho_{z,v}(\kappa_{z,v}r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa_{z,l}^3 R_l(\kappa_{z,l}) \sum_{m=-l}^l P_{z,lm} d_{lm}(\theta, \phi) \right) \\
 = & \sum_{i=1}^z [P_{i,c}\rho_{i,c}(r)] + \left(P_{i,v}\kappa_{i,v}^3\rho_{i,v}(\kappa_{i,v}r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa_{i,l}^3 R_l(\kappa_{i,l}) \sum_{m=-l}^l P_{i,lm} d_{lm}(\theta, \phi) \right)
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

darstellen. Das EHC-Modell kann dabei so konstruiert werden, dass jede Schale eines Atoms durch einen eigenen Satz von Multipolen beschrieben wird. Dadurch wird die entsprechende Schale als Valenzbeitrag des entsprechenden MP-Satzes gewählt, die zusätzlich noch einen Beitrag $\rho_c(r)$ haben kann, aber nicht haben muss. So wird das Kohlenstoffatom in Diamant in [67, 99] durch zwei Multipolsätze beschrieben, die beide keinen $\rho_c(r)$ -Anteil besitzen und in einer Kurznotation als C1[(1s)/C2[(2s, 2p)] beschrieben werden können. Die leeren eckigen Klammern verdeutlichen das Fehlen von $\rho_c(r)$, das in Gleichung 3.2 ebenfalls in eckigen Klammern steht. Die veränderbaren Anteile stehen sowohl in der Kurznotation als auch in Gleichung 3.2 in runden Klammern. Durch das Pseudoatom C1, welches die 1s-Elektronen als Valenz besitzt, wird die Deformation im kernnahen Bereich beschrieben, während das Pseudoatom C2 wie in einem HC-Modell den Bindungsbereich beschreibt. Da in Diamant nur die sphärisch-symmetrischen Beiträge von C1 angepasst werden, wird dieses Modell zum Teil auch als „Core- κ “-Modell bezeichnet, [67, 99] auch wenn es eigentlich als Spezialfall im Rahmen der allgemeinen Form des EHC-Modells in Gleichung 3.2 aufgefasst werden kann. Eine Verfeinerung der asphärischen Elektronendichteverteilung einer inneren Schale wurde ebenfalls in [67, 99] am Beispiel des α -Siliziums durchgeführt, bei dem das Si-Atom im Rahmen des EHC-Modells in die drei Sätze Si1[(1s)/Si2[(2s, 2p)]/Si3[(3s, 3p)] von Multipolen aufgespalten wurde. Während in Si1 nur die sphärisch-symmetrischen Anteile angepasst werden, wird in Si2 wie in Si3 auch der asphärische Anteil verfeinert. Durch dieses flexible Verfahren lässt sich auch die Polarisation in der zweiten Schale in $L(\mathbf{r})$ auflösen. [67, 99] [388] Im

Folgenden soll für die Modellsysteme **1**, **2** und **3** untersucht werden, inwiefern sich die Ergebnisse von Hauptgruppenelementen auf Übergangsmetallverbindungen übertragen lassen und wie ein EHC-Modell für solche Verbindungen angesetzt werden muss, um die Elektronendichteverteilung akkurat zu beschreiben. Dazu sollen die MP-Modelle an berechnete Strukturfaktoren angepasst werden, die bis zu verschiedenen maximalen Auflösungen $\sin(\theta)/\lambda$ bestimmt wurden.

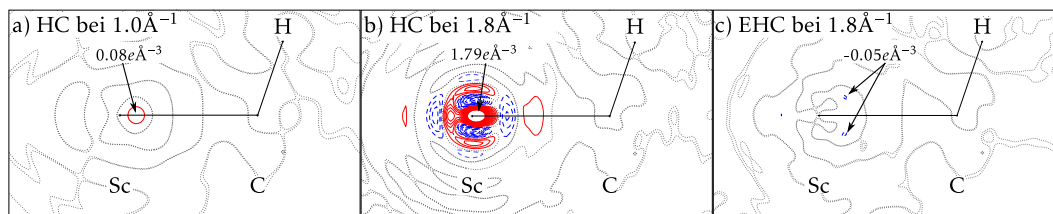


Abbildung 3.9: Restelektronendichtekarte in der Molekülebene von **1** nach der Verfeinerung eines standard HC-Modells mittels berechneten Strukturfaktoren mit (a) $\sin(\theta)/\lambda < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ und (b) $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. eines EHC-Modells bei (c) $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$. Schrittweite der Konturwerte $\pm 0.05 \text{ e \AA}^{-3}$, negative Werte als blaue, positive als rote Linien, Nullkontur als graue Linie.

Zunächst wird ein HC-Modell nach Gleichung 2.37 bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ (MP1) sowie bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ (MP2) für das Modellsystem **1** angepasst und die Abweichung der Strukturfaktoren des finalen Modells von den tatsächlichen mit Hilfe einer Restelektronendichtekarte (siehe Abbildung 3.9) betrachtet. Für das MP1 bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ zeigen sich keine ausgeprägten Extremstellen und lediglich ein Maximum auf der *cis*-Seite des Sc-Atoms tritt auf. Wird die Auflösung auf $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ erhöht, so zeigen sich deutliche Abweichungen des MP2 von den berechneten Strukturfaktoren. Diese treten in einem Abstand 0.19 \AA zum Sc-Atom auf, was in etwa dem Abstand der zweiten elektronischen Schale entspricht. Das stärkste Maximum befindet sich auf der *cis*-Seite des Scandiums und dessen Beschreibung im Rahmen einer MP-Entwicklung ist notwendig, um die BCC(2) in $L(\mathbf{r})$ eines solchen Modells zu rekonstruieren. In Übereinstimmung mit [99, 389–393] kann man an dieser Stelle feststellen, dass ein HC-Modell nicht in der Lage ist, die Polarisierungen im kernnahen Bereich, wie sie in hochaufgelösten statischen Strukturfaktoren enthalten sind, für Übergangsmetallatome adäquat zu beschreiben. An dieser Stelle sei bereits auf die Abhängigkeit der Restelektronendichte des HC-Modells von der Auflösung hingewiesen, die in Abschnitt 3.2.1 ausführlich diskutiert wird.

Da sich lediglich bei MP2 starke Abweichungen in der Restelektronendichtekarte zeigen, wurde nur für den entsprechenden Datensatz mit $\sin(\theta)/\lambda < 1.8\text{\AA}^{-1}$ ein EHC-Modell nach Gleichung 3.2 (MP3) verfeinert. Anhand der Restelektroendichtekarte von MP2 in Abbildung 3.9b lassen sich bereits zwei Bedingungen für das EHC-Modell formulieren. (i) Da die Extremstellen in der Restelektronendichte bei etwa dem gleichen Abstand auftreten, wird ein zusätzlicher Satz an Radialfunktionen benötigt, um die Fortsetzung des Polarisationsmusters zu beschreiben. Dies resultiert in einem EHC-Modell, das an der Sc-Position insgesamt zwei Sätze von Multipolen verwendet. (ii) Die Restelektronendichte weist auch Maxima auf, die sich als Teil eines Torus identifizieren lassen. Daher wird die Verfeinerung der asphärischen Beiträge auch im kernnahen Bereich bis $l_{\max} = 4$ durchgeführt. Im Rahmen des EHC-Modells wird das Scandiumatom gemäß $\text{Sc1}[1s](2s, 2p)/\text{Sc2}[3s, 3p](3d)$ beschrieben, wobei die $1s$ -, $3s$ - und $3p$ -Orbitale des Atoms aus der Datenbank festgehalten werden. Durch das Sc1 wird die Deformation der zweiten Schale beschrieben, während das Sc2 wie im HC-Modell die Valenzschale beschreibt. Durch die Anpassung des EHC-Modells reduziert sich der R_1 -Wert von 0.25% bei MP2 auf 0.05% bei MP3 um den Faktor fünf, was ein erster Hinweis darauf ist, dass ein EHC auch in Übergangsmetallverbindungen die Polarisierungen der inneren Schalen beschreiben kann.

Das wichtigere Argument liefert aber die Restelektronendichtekarte in Abbildung 3.9c, die kaum Abweichungen von mehr als $\pm 0.05\text{ e\AA}^{-3}$ aufweist. Lediglich ein Minimum in einem Abstand von 0.47\AA zum Sc-Atom tritt auf, also in einem Abstand, der nicht zu den inneren Schalen zählt. Dadurch lässt sich mit Hilfe eines EHC-Modells die Polarisation der zweiten Schale des Scandiumatoms in **1** beschreiben, die in den Strukturfaktoren bis $\sin(\theta)/\lambda < 1.8\text{\AA}^{-1}$ enthalten ist.

Die Anforderungen an ein MP-Modell sind in Verbindung 2 ähnlich wie im Fall von **1**, nur dass bereits in der vierten Schale die radiale Flexibilität nicht mehr ausreicht, um die Elektronendichteverteilung akkurat zu modellieren. Während in einem Scandiumatom das radiale Maximum der $3d$ -Orbitale (0.30\AA) mit einem Maximum der $4s$ - (0.37\AA) und $4p$ -Orbitale (0.36\AA) zusammenfällt, ist dies für das Y-Atom nicht mehr der Fall. Durch die sogenannte *primogenic repulsion* [394–396] wird das $4d$ -Orbital durch die Wechselwirkung mit dem $3d$ -AO diffuser (Maximum bei 0.67\AA) und das Maximum fällt nicht mehr mit denen der $5s$ - (0.47\AA) und $5p$ -Orbitale (0.50\AA) zusammen. Dadurch wird für das MP1 bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.0\text{\AA}^{-1}$ der Ansatz $\text{Y2}[1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4p](4s)/\text{Y3}[(4d)]$ gewählt, mit dem sich die Strukturfaktoren akkurat beschreiben lassen und die Restelektronendichtekarte (siehe

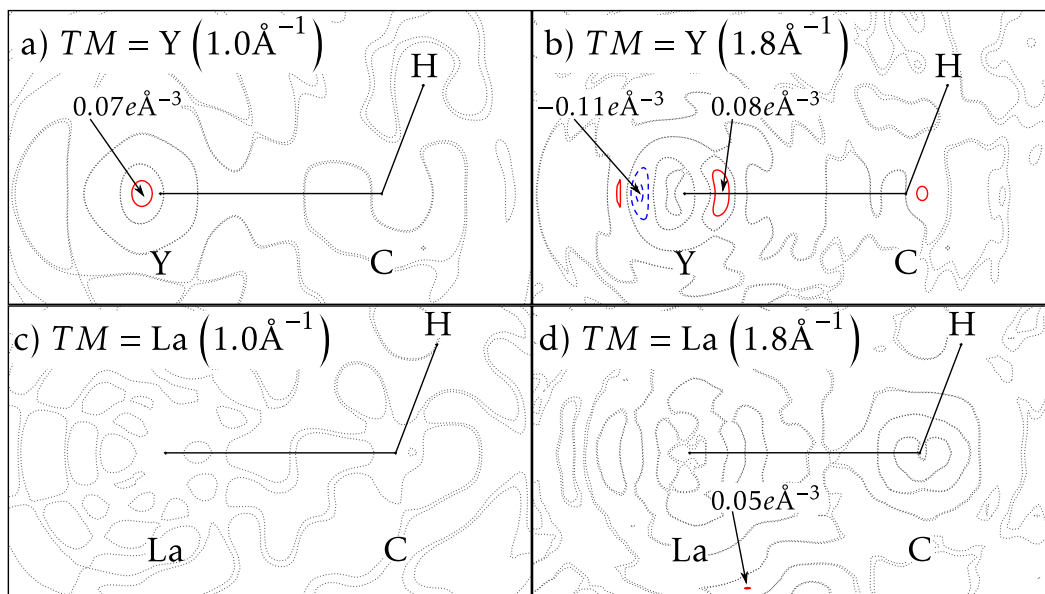


Abbildung 3.10: Restelektronendichtekarten in der Molekülebene von (a,b) 2 und (c,d) 3 nach der Verfeinerung eines EHC-Modells nach Gl. 3.2 mittels berechneten Struktur Faktoren mit (a,c) $\sin(\theta)/\lambda < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. (b,d) $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$. Für die Beschreibung der Modelle, siehe Text. Schrittweite der Konturwerte $\pm 0.05 \text{ e\AA}^{-3}$, negative Werte als blaue, positive als rote Linien, Nullkontur als graue Linie.

Abbildung 3.10a) praktisch leer ist. Da bereits für das System 1 gezeigt worden ist, dass mit einem MP-Modell, das nur die äußerste Schale beschreibt, die Polarisation der inneren Schale nicht aufgelöst werden kann, wird für die Verbindungen 2 und 3 auf die Verfeinerung eines MP2 (mit gleicher Flexibilität wie MP1, aber bei einer Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$) verzichtet. Bei dieser Auflösung wurde das MP3 mit dem Ansatz $Y1[1s, 2s, 2p, 3s, 3p](3d)/Y2[4p](4s)/Y3[] (4d)$ verfeinert, das die Polarisation der inneren Schale beschreiben kann. Die Restelektronendichte von MP3 weist Werte zwischen -0.11 und 0.08 e\AA^{-3} auf, was gegen eine signifikante Abweichung des Modells spricht.

Für eine Übertragung der Verfeinerungsstrategie auf das Modellsystem 3 ist zu berücksichtigen, dass die f -Orbitale einen signifikanten Einfluss auf die Elektronendichteverteilung besitzen, der in der Flexibilität des EHC-Modells berücksichtigt werden muss. Um die angulare Flexibilität zu erhöhen, muss der Parameter l_{max} der Multipolentwicklung vergrößert werden. Zur Beschreibung der f -Orbitale muss dieser Wert mindestens sechs betragen, [108] und

Tabelle 3.4: Übersicht ausgewählter topologischer Parameter ($\rho(\mathbf{r})$ in $e\text{\AA}^{-3}$, $L(\mathbf{r})$ in $e\text{\AA}^{-5}$) an den Bindungskritischen Punkten in **1**, **2** und **3** wie sie aus den DFT-Rechnungen und den verschiedenen MP-Modellen erhalten wurden.

Verbindung	Bindung	Modell	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$L(\mathbf{r}_c)$	ϵ
1	Sc–C	DFT	1.00	0.4	0.00
		MP1	0.97	-2.1	0.00
		MP2	0.96	-2.5	0.00
		MP3	0.97	-1.7	0.00
	C–H	DFT	1.73	21.5	0.05
		MP1	1.74	23.1	0.06
		MP2	1.74	22.7	0.07
		MP3	1.74	22.5	0.06
2	Y–C	DFT	0.89	-0.3	0.00
		MP1	0.86	-1.4	0.00
		MP3	0.86	-1.5	0.00
	C–H	DFT	1.73	21.0	0.05
		MP1	1.72	29.9	0.05
		MP3	1.73	21.2	0.04
3	La–C	DFT	0.94	0.8	0.00
		MP1	0.94	0.2	0.00
		MP3	0.94	1.1	0.00
	C–H	DFT	1.70	21.0	0.05
		MP1	1.72	22.1	0.07
		MP3	1.71	20.7	0.02

in den Verfeinerungen wurde schließlich $l_{max} = 7$ verwendet. Des Weiteren muss die radiale Flexibilität des EHC-Modells erhöht werden, denn sowohl durch die zunehmende Größe des Übergangsmetallatoms als auch durch die größeren Beiträge der f -Orbitale in den inneren Schalen muss bereits bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.0\text{\AA}^{-1}$ neben der Valenzschale auch die vierte Schale verfeinert werden. Für die Verfeinerung des EHC-Modells MP1 bei dieser Auflösung wurde der Ansatz $\text{La2}[1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p](4d)/\text{La3}[(5s, 5p)/\text{La4}[(5d)/\text{La5}[(6s)]]$ verwendet⁶, der die Strukturfaktoren so gut beschreiben kann, dass die Restelextronendichte in der Molekülebene von **3** weniger als $0.05e\text{\AA}^{-3}$ beträgt (siehe Abbildung 3.10c). Um bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.8\text{\AA}^{-1}$ das EHC-Modell MP3 zu verfeinern, wurde noch zusätzlich ein MP-Satz zur Beschreibung der dritten Schale eingeführt, was zur Verwendung des Ansatzes $\text{La1}[1s, 2s, 2p, 3s, 3p](3d)/\text{La2}[4s, 4p](4d)/\text{La3}[(5s, 5p)/\text{La4}[(5d)/\text{La5}[(6s)]]$ führt. Mit dem MP3 lassen sich die Strukturfaktoren ebenfalls beschreiben, was die geringe Restelextronendichte von maximal $0.05 e\text{\AA}^{-3}$ in Abbildung 3.10d nahelegt.

Nachdem bereits die Betrachtung der Restelextronendichtekarten der EHC-Modelle der Systeme **1**, **2** und **3** die Stärke dieses flexiblen Ansatzes gezeigt hatte, soll nun die Qualität der MP-Modelle anhand der Topologie der Elektronendichte diskutiert werden. Betrachtet man zunächst die Elektronendichte am $TM-C-BCP$, so wird diese von den MP-Modellen in **1** ($0.97e\text{\AA}^{-3}$ für MP1/MP3 im Vergleich zu $1.00e\text{\AA}^{-3}$ für die DFT-Rechnung) und **2** ($0.86e\text{\AA}^{-3}$ für MP1/MP3 im Vergleich zu $0.89e\text{\AA}^{-3}$ für die DFT-Rechnung) leicht unterschätzt. Diese Abweichung liegt in dem üblichen Rahmen einer MP-Verfeinerung, die durch die Reproduzierbarkeit von experimentellen Ladungsdichtestudien zu $\pm 0.1e\text{\AA}^{-3}$ für die Elektronendichte am BCP sowie $\pm 2e\text{\AA}^{-5}$ für $L(\mathbf{r})$ abgeschätzt wurde. [397–399] Der Unterschied kann vermutlich auf die immer noch zu geringe radiale Flexibilität im Valenzbereich zurückgeführt werden, denn für **3** stimmt die Elektronendichte am $\text{La}-C-BCP$ von den beiden EHC-Modellen mit dem aus der DFT-Rechnung (jeweils $0.94e\text{\AA}^{-3}$) überein. Die gute Übereinstimmung stammt aus der Verfeinerung des zusätzlichen MP-Satzes La5 , der die Elektronendichte nahe am BCP beschreibt. Da die Elektronendichte und $L(\mathbf{r})$ (siehe Tabelle 3.4) durch die Verwendung eines zusätzlichen MP-Satzes im kernnahen Bereich nicht systematisch verbessert werden, stellt die Topologie der Elektronendichte am BCP somit nicht das passende Kriterium dar, um den Nutzen der Anwendung eines EHC-Modells zu zeigen.

⁶ Für weitere Details siehe Abschnitt 7.1.5

Anstelle der Elektronendichte am BCP kann vielmehr die lokale elektronische Struktur, wie sie von $L(\mathbf{r})$ enthüllt wird, als Kriterium für die Qualität eines MP-Modells herangezogen werden. Das Polarisationsmuster um das TM -Atom ist in Abbildung 3.11 für die DFT-Rechnung, MP1 und MP3 von **1**, **2** und **3** dargestellt. Betrachtet man zunächst die Valenzschale des Sc-Atoms in **1**, so zeigt sich, dass beide MP-Modelle das Polarisationsmuster der DFT-Rechnung qualitativ reproduzieren. Die stärkste CC ist jeweils die *trans*-LICC, deren Werte bei den verschiedenen Ansätzen auch quantitativ gut übereinstimmen ($240/243 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ für DFT/MP1, siehe auch Tabelle 3.2). Allerdings wird die Stärke der BCC und der *t*-LICC im MP-Modell falsch bestimmt, denn während die *t*-LICC in MP1 unterschätzt wird ($169/160 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ für DFT/MP1), wird die BCC überschätzt ($166/175 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ für DFT/MP1), so dass in MP1 die BCC fälschlicherweise als zweitstärkste CC der Valenzschale angegeben wird. Selbst das MP2, das die Elektronendichte im kernnahen Bereich nicht beschreiben kann, liefert das qualitativ richtige Polarisationsmuster in der Valenzschale, bei dem aber die Stärke der *trans*-LICC und der BCC um mehr als $20 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ überschätzt werden (263 bzw. $195 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ für *trans*-LICC bzw. BCC). Durch die Verfeinerung des zusätzlichen Satzes an MP-Funktionen im kernnahen Bereich verbessert sich die Übereinstimmung der LCCs des MP3 mit der DFT-Rechnung wieder ($245/159/162 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ für *trans*-LICC/*t*-LICC/BCC), so dass dieses in der Valenzschale vergleichbare Ergebnisse mit MP1 liefert. Dabei liefert der zusätzliche MP-Satz keinen direkten Beitrag zur Stärke der LCCs, sondern eine akkurate Beschreibung der Polarisation der inneren Schalen bei MP3 führt zu unterschiedlichen Valenz-MP-Parameter wie bei MP2. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die einzelnen MP-Parameter des EHC-Modells ihre direkte Interpretierbarkeit verlieren können (siehe Abschnitt 7.1.5) und die Unterschiede in den Modellen über die Elektronendichte diskutiert werden sollten, wie es in diesem Fall anhand der LCCs der Valenzschale geschieht.

Der Vorteil der Verwendung eines EHC-Modells wird vollends bei der Betrachtung des Polarisationsmusters der zweiten Schale des Sc-Atoms in **1** deutlich, für das die DFT-Rechnung die BCC(2) als stärkste CC bestimmt. In den beiden HC-Modellen MP1 und MP2 lässt sich zwar eine Polarisation der zweiten Schale feststellen, aber diese kommt durch das Abklingen der knotenlosen Radialfunktionen des MP-Modells zustande. Dieses Polarisationsmuster hat nichts mit der tatsächlichen Situation in der zweiten Schale zu tun, was man zum Beispiel daran erkennt, dass eine *trans*-LICC(2) als stärkste CC gefunden wird. Die Stärke der CCs in MP1 und MP2 beträgt weniger als $50000 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ und unterschätzt die Werte aus

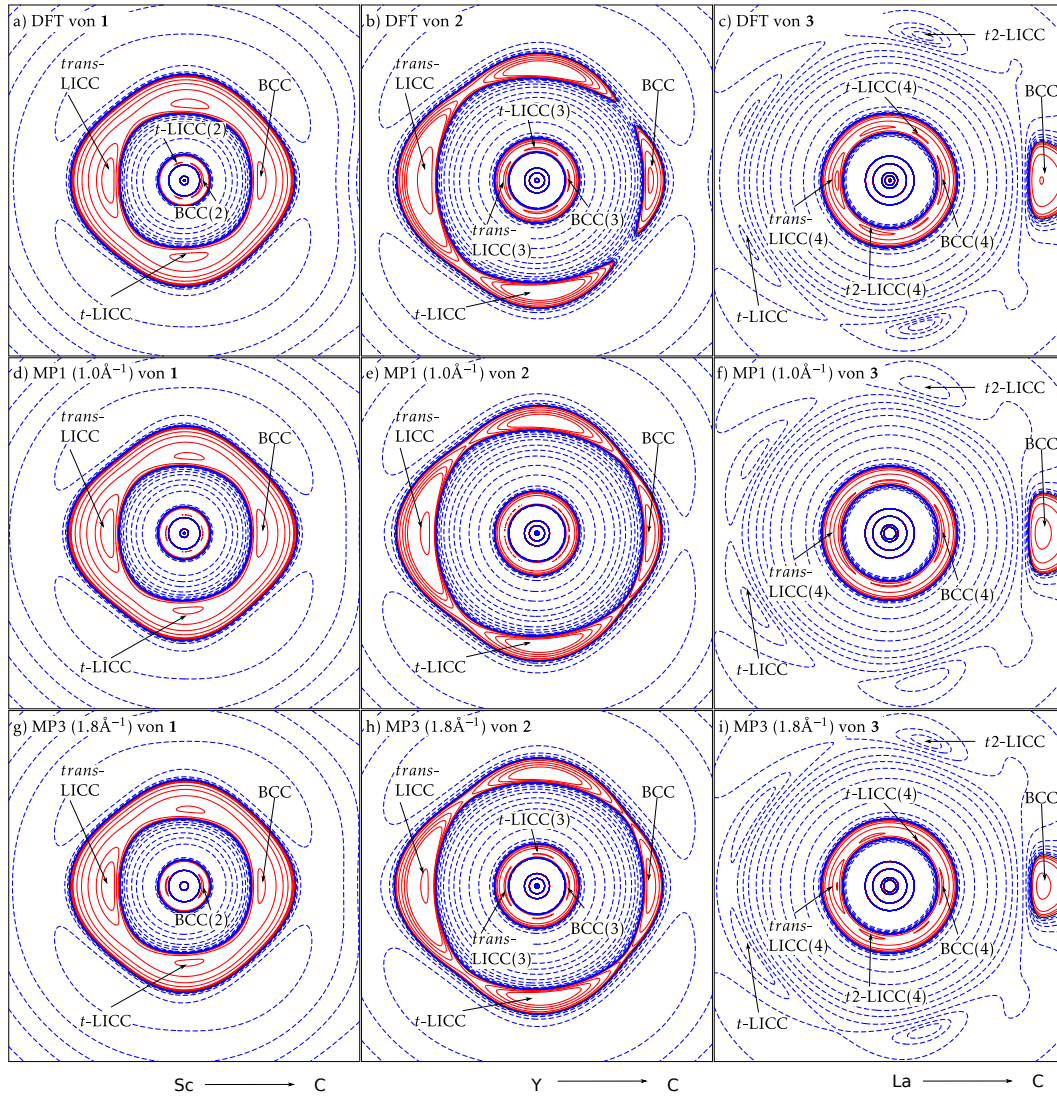


Abbildung 3.11: Isokonturliniendarstellung von $L(\mathbf{r})$ (in $e\text{\AA}^{-5}$) in der Umgebung der Übergangsmetallatome in 1 (a, d, g), 2 (b, e, h) und 3 (c, f, i) aus DFT-Rechnungen (a-c), MP1 (d-f) und MP3 (g-i), die das Polarisationsmuster in der effektiven Valenzschale und der jeweiligen nächst-inneren Schale darstellt. Konturlinien bei $\pm 2, 4, 8 \cdot 10^n$, $n=-1,0,1,2,3$ $e\text{\AA}^{-5}$, positive Werte als rote, negative Werte als blaue Linien, zusätzliche Konturen bei (a) 150, 51325; (b) 15900; (c) -1.25, 3210; (d) 150, 49425; (e) 16541; (f) 3050; (g) 150, 50000; (h) 16375; (i) -1.25, 3210 $e\text{\AA}^{-5}$.

der DFT-Rechnung somit deutlich (z.B. $51167e\text{\AA}^{-5}$ für die *trans*-CD(2) in DFT). Im Gegensatz zu den HC-Modellen liefert das EHC-Modell MP3 aussagekräftige Ergebnisse für das Polarisationsmuster der zweiten Schale und kann die BCC(2) als stärkste CC bestimmen, auch wenn diese mit $52045e\text{\AA}^{-5}$ im Vergleich zur DFT-Rechnung ($53668e\text{\AA}^{-5}$) unterschätzt wird. Außerdem kann die *t*-LICC(2) in MP3 nicht aufgelöst werden und statt der *trans*-CD(2) zeigt sich eine *trans*-LICC(2). Da die Restelektronendichtekarte bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{\AA}^{-1}$ aber keine signifikanten Extrema in diesem Bereich zeigt, können diese nur schwer von dem EHC-Modell beschrieben werden. Zur vollständigen Beschreibung des Polarisationsmusters der zweiten Schale werden also noch größere Auflösungen als $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{\AA}^{-1}$ benötigt, was im Abschnitt 3.2.1 genauer diskutiert wird. An dieser Stelle kann aber bereits festgehalten werden, dass die Umkehr der stärksten Ladungskonzentration von der *trans*-Seite in der Valenzschale auf die *cis*-Seite in der zweiten Schale mit dem EHC-Modell beschrieben werden kann und dessen Flexibilität somit groß genug ist, um die inneren Schalen zu beschreiben.

Betrachtet man das Polarisationsmuster der Valenzschale des Yttriumatoms in 2, so zeigt sich wiederum eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen der DFT-Rechnung und den beiden MP-Modellen (siehe Abbildung 3.11). Aber auch die quantitative Übereinstimmung ist gut, so dass die relative Stärke der Ladungskonzentrationen korrekt vorhergesagt wird (siehe Tabelle 3.2). Die Unterschiede zwischen MP1 und MP3 zeigen sich vor allem in der dritten Schale des Y-Atoms. Während sich bei MP1 die Radialfunktionen, die die Valenzschale beschreiben, nach innen fortsetzen und das falsche Polarisationsmuster ohne *t*-LICC(3) und einer praktisch gleich starken *trans*-LICC(3) und BCC(3) zeigen, wird diese Schale in MP3 mit einem eigenen Satz von Multipolen beschrieben. Dies führt zu dem qualitativ richtigen Polarisationsmuster mit starker *trans*-LICC(3) ($16492/16609e\text{\AA}^{-5}$ für DFT/MP3), *t*-LICC(3) ($16234/16415$ für DFT/MP3) und einer BCC(3) ($15989/16421$ für DFT/MP3). Neben der Überschätzung der Stärke aller CCs wird das Verhältnis zwischen *trans*-LICC(3) und BCC(3) falsch wiedergegeben, denn letztere Ladungskonzentration ist nur in der DFT-Rechnung am schwächsten ausgeprägt. Aber insgesamt ist die Übereinstimmung in der dritten Schale des Y-Atoms größer als in der zweiten Schale des Sc-Atoms, was auf die größere radiale Ausdehnung jener Schale zurückgeführt werden kann.

Schließlich soll noch das Polarisationsmuster der vierten und fünften Schale des Lanthanatoms in 3 betrachtet werden, bei dem in beiden MP-Modellen die vierte Schale mit einem eigenen Satz an Multipolen beschrieben wird. In der Valenzschale

Tabelle 3.5: $L(\mathbf{r})$ an den Positionen der LCC in den Elektronenschalen der Übergangsmetallatome in **1**, **2** und **3** wie sie aus DFT-Rechnungen und den (E)HC-Modellen mit $\sin \theta / \lambda < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ (MP1), dem HC-Modell mit $\sin \theta / \lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ (MP2) für **1** und den EHC-Modellen mit $\sin \theta / \lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ (MP3) erhalten wird; $L(\mathbf{r})$ in $e\text{\AA}^{-5}$.

Verbindung	CC	DFT	MP1 ^a	MP2	MP3
1	<i>trans</i> -LICC	240	243	263	245
	<i>t</i> -LICC	169	160	168	159
	BCC	166	175	195	162
	<i>trans</i> -LICC(2) ^b	51,167	49,468	49,491	50,657
	<i>t</i> -LICC(2)	51,386	49,439	49,448	– ^c
	BCC(2)	53,668	49,443	49,490	52,045
2	<i>trans</i> -LICC	26	22	–	21
	<i>t</i> -LICC	15	13	–	12
	BCC	7	6	–	5
	<i>trans</i> -LICC(3)	16,492	16,542	–	16,609
	<i>t</i> -LICC(3)	16,234	–	–	16,415
	BCC(3)	15,989	16,550	–	16,421
3	<i>t</i> -LICC	-1.2	-0.4	–	-0.9
	<i>t2</i> -LICC	-0.5	-1.0	–	-0.8
	BCC	4.1	4.9	–	2.5
	<i>trans</i> -LICC(4)	4,197	3,415	–	4,060
	<i>t2</i> -LICC(4)	3,360	3,380	–	3,367
	<i>t</i> -LICC(4)	3,227	– ^d	–	3,246
	BCC(4)	3,339	3,181	–	3,298

^a HC-Modell für **1**, EHC-Modell für **2** und **3**

^b Auf Basis der DFT-Rechnungen wird hier eine lokale Ladungsverarmungszone gefunden.

^c kann in den Modellen mit $\sin(\theta)/\lambda < 1,8 \text{ \AA}^{-1}$ nicht aufgelöst werden.

^d bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ kann nur ein Torus aufgelöst werden

beschreiben beide Modelle das Polarisationsmuster gut und geben die BCC bei positiven Werten in $L(\mathbf{r})$ wieder ($4.1/4.9/2.5e\text{\AA}^{-5}$ bei DFT/MP1/MP3). Auch die beiden torusförmigen LICCs werden von beiden Modellen korrekt bestimmt und treten bei negativen Werten auf. Nur bei MP3 stimmt die korrekte quantitative Anordnung der CCs, so dass die $t2$ -LICC ($-0.5/-1.0/-0.8e\text{\AA}^{-5}$ bei DFT/MP1/MP3) stärker als die t -LICC ist ($-1.2/-0.4/-0.9e\text{\AA}^{-5}$ bei DFT/MP1/MP3). Allerdings weicht bei diesem Modell die Stärke der BCC am deutlichsten ab, so dass das MP3 nicht durchgängig besser mit der DFT-Rechnung übereinstimmt als MP1. Insgesamt sind die Absolutwerte der Abweichung allerdings so gering, dass man beiden Modellen eine gute Übereinstimmung mit der Referenz attestieren kann.

In der vierten Schale ändert sich die Situation und MP1 enthüllt eine starke *trans*-LICC(4) und eine schwächere BCC(4), wie man dies auch in der DFT-Rechnung sieht (siehe Abbildung 3.11). Allerdings wird nur ein Torus aufgelöst, der an der Atomposition zentriert ist, während sich in der DFT-Rechnung zwei deutlich verschobene Tori zeigen. Diese können nur mit MP3 beschrieben werden und auch die relative Stärke der CCs wird in diesem Modell korrekt bestimmt. Die Werte der $t2$ -LICC(4) ($3360/3367e\text{\AA}^{-5}$ für DFT/MP3), t -LICC(4) ($3227/3246e\text{\AA}^{-5}$ für DFT/MP3) und BCC(4) ($3339/3298e\text{\AA}^{-5}$ für DFT/MP3) stimmen dabei auch quantitativ gut überein. Lediglich die *trans*-LICC(4) in MP3 ($4060e\text{\AA}^{-5}$) wird im Vergleich zur DFT-Rechnung ($4197e\text{\AA}^{-5}$) unterschätzt, aber verglichen zu den Abweichungen der inneren Schalen in den Modellsystemen 1 und 2 wird in Modellsystem 3 die beste Übereinstimmung zwischen MP3 und der DFT-Rechnung gefunden, was auf die größere Ausdehnung des Lanthanatoms gegenüber des Sc- bzw. Y-Atoms zurückzuführen ist.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes belegen also die Flexibilität des EHC-Modells, die es ermöglicht, die lokale Struktur der inneren elektronischen Schalen aus Strukturfaktoren zu rekonstruieren. Dabei können die Informationen, die in den Strukturfaktoren bis zu einer bestimmten Auflösung enthalten sind, vollständig beschrieben werden, was die Restelektronendichtekarten verdeutlichen. Dadurch lassen sich auch die am stärksten ausgeprägten Effekte auf die lokale elektronische Struktur der inneren Schalen beschreiben, während andere, meist kleinere Effekte nicht aufgelöst werden können. Da die Qualität der Rekonstruktion der lokalen elektronischen Struktur der inneren Schalen also stark von der maximal verfügbaren Auflösung abhängt, soll deren Effekt im folgenden Abschnitt ausführlicher diskutiert werden. Deshalb stellt die Auflösung im Hinblick auf mögliche experimentelle Ladungsdichtestudien einen limitierenden Faktor dar.

3.2.1 Auflösungsabhängigkeit der Ergebnisse

Zur Diskussion der Auflösungsabhängigkeit der Elektronendichteverteilung ist es nötig, eine Größe zu verwenden, welche die Effekte der begrenzten Auflösung zeigt, aber sich gleichzeitig zu einer unendlichen Auflösung extrapolieren lässt. Ein MP-Modell, wie in Abschnitt 3.2 diskutiert, enthält zwar auch die systematischen Fehler der Auflösungsabhängigkeit, aber gleichermaßen auch Modellfehler, weshalb sich die Elektronendichte eines (E)HC-Modells nicht für einen solchen Vergleich eignet. Es lässt sich aber die (auflösungsabhängige) Differenzelektronendichte nach Gleichung 2.44 berechnen, wobei der Unterschied zwischen den Strukturfaktoren der DFT-Rechnung (Index o in Gleichung 2.44) und denen des IAM (Index c in Gleichung 2.44) berechnet wird. [400]

Als Referenz bei unendlicher Auflösung dient die Deformationsdichte (siehe Gleichung 3.1), bei der von der Gesamtelektronendichte des Moleküls die Elektronendichte des IAM, also der Summe der Elektronendichteverteilungen der freien Atome, abgezogen wird. Die atomaren Rechnungen wurden dabei mit der gleichen Methode wie die Rechnung des Moleküls durchgeführt (siehe Abschnitt 7.1).

Die entsprechenden eindimensionalen Schnitte von $\Delta\rho(\mathbf{r})$ sind in Abbildung 3.12 entlang der $TM-C$ -Achse für die Systeme **1**, **2** und **3** dargestellt, und zwar für $\sin(\theta)/\lambda < 1.0\text{\AA}^{-1}$, 1.8\AA^{-1} sowie bei unendlicher Auflösung. Betrachtet man zunächst das Maximum auf der *trans*-Seite des Scandiumatoms in **1**, welches in $L(\mathbf{r})$ für die Ausbildung der *trans*-LICC verantwortlich ist, so zeigt sich, dass lediglich die Kurve bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.8\text{\AA}^{-1}$ gut mit der Referenz übereinstimmt. Bei der geringeren Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda < 1.0\text{\AA}^{-1}$ stimmen weder die Position noch die Höhe des Maximums mit der Referenz überein, denn das Maximum ist zu schwach ausgeprägt und tritt bei deutlich größeren Abständen zur Atomposition auf. Dieser Effekt ist in $\Delta\rho(\mathbf{r})$ so stark ausgeprägt, dass er einen Einfluss auf die Stärke der CCs, wie sie durch ein MP-Modell bestimmt werden, haben sollte. Neben den Einschränkungen des MP-Modells selbst stellt somit die Auflösungsabhängigkeit in der Valenzschale eines Atoms der ersten Übergangsmetallreihe eine deutliche Einflussgröße auf die quantitative Übereinstimmung des Polarisationsmusters in $L(\mathbf{r})$ dar.

Die Elektronendichte am BCP ist von dieser Auflösungsabhängigkeit nicht betroffen, denn die auflösungsabhängige Differenzelektronendichte in Abbildung 3.12 stimmt in allen drei Verbindungen für die betrachteten Auflösungen gut mit der Referenz bei unendlicher Auflösung überein.

Betrachtet man dagegen die Deformationsdichte von **1** bei geringeren Abstän-

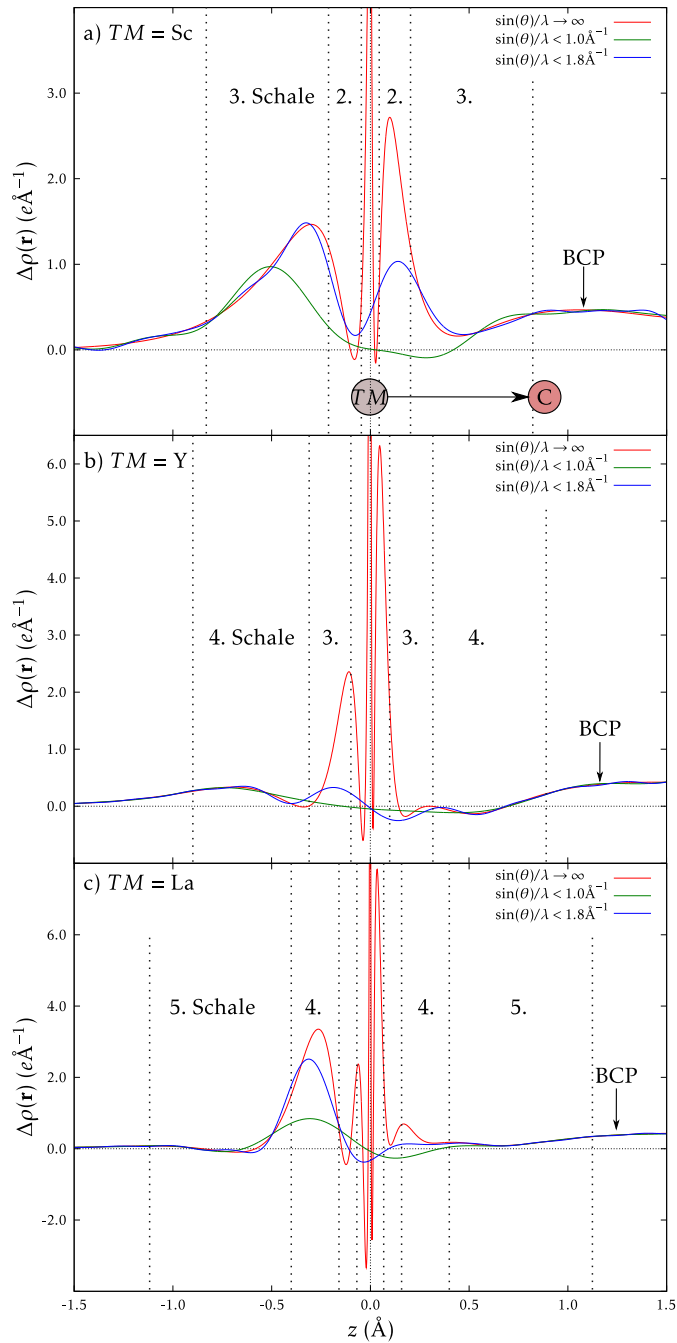


Abbildung 3.12: 1d-Profileschnitte durch die datenaufstellungsabhängige Differenzelektronendichte $\Delta\rho(\mathbf{r})$ (Gleichung 2.44) in $e\text{\AA}^{-3}$ in a) 1, b) 2 und c) 3 (relativ zu einem IAM) bei verschiedenen Datenaufstellungen, aufgetragen gegen den Abstand vom jeweiligen Übergangsmetallatom. Zusätzlich ist als Referenz die entsprechende Deformationsdichte eingezeichnet, die einer Extrapolation zu unendlicher Auflösung entspricht (Gleichung 3.1).

den zur Atomposition als die effektive Valenzschale, wie zum Beispiel anhand des Maximums auf der *cis*-Seite im Bereich der zweiten Schale, so ist die Abhängigkeit von der maximalen Auflösung noch signifikanter. Während bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ praktisch keine Polarisation auftritt, zeigt sich bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ ein Maximum, welches aber deutlich schwächer ausgeprägt ist als das bei unendlicher Auflösung. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ die Verfeinerung eines HC-Modells gute Ergebnisse liefert, bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ dagegen eine Beschreibung durch ein EHC-Modell notwendig ist. Da das Maximum auf der *cis*-Seite selbst bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ noch deutlich den Wert der Referenz unterschätzt, deutet dies bereits darauf hin, dass für eine vollständige und quantitative Beschreibung der zweiten Schale des Sc-Atoms Strukturfaktoren bis zu einer noch höheren Auflösung bestimmt werden müssen.

Für das Maximum in der Differenzelektronendichte auf der *trans*-Seite des Y-Atoms in **2**, welches vom Abstand gesehen zur *trans*-LICC in $L(\mathbf{r})$ führt, ist diese Auflösungsabhängigkeit nicht mehr so stark ausgeprägt wie in der Valenzschale von **1**. Die Differenzelektronendichteverläufe beschreiben bei beiden betrachteten Auflösungen die Referenz sowohl in Position und Höhe gut, was durch die größere Ausdehnung des Y- im Vergleich zum Sc-Atom zu erklären ist. Bei Abständen, die der dritten Schale des Y-Atoms entsprechen, ist die Situation wieder mit der in **1** vergleichbar, denn nur bei der hohen Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ ist eine Polarisation dieser Schale in den Strukturfaktoren enthalten.

In der Verbindung **3** ist die Situation eine andere, denn bereits bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ zeigt sich eine Polarisation dieser inneren Schale. Dies rechtfertigt die Beschreibung dieser Schale im Rahmen des EHC-Modells in Abschnitt 3.2, welche zusätzlich zu der Modellierung der Valenzschale notwendig ist. In dieser Schale zeigt die Differenzelektronendichte wie im Fall von **2** keine ausgeprägte Abhängigkeit von der Datenauflösung, welche in der vierten Schale dagegen vorhanden ist. Das Maximum auf der *trans*-Seite weicht zwar sowohl in Höhe und Position von dem bei unendlicher Auflösung ab, aber in Verbindung **3** zeigt sich die beste Übereinstimmung zwischen der auflösungsabhängigen Differenzelektronendichte und der Referenz bei unendlicher Auflösung in einer inneren Schale.

Die Betrachtung der Differenzelektronendichte legt bereits nahe, dass die maximale Auflösung, bis zu welcher die Strukturfaktoren bestimmt werden, einen Einfluss auf die Stärke der CCs in der Valenzschale des Sc-Atoms in **1** besitzen. Um diesen Effekt beschreiben zu können, benötigt es wiederum eine Größe, die nur durch die Auflösungsabhängigkeit und nicht durch zusätzliche Modellfehler

beeinflusst wird. Eine direkte Betrachtung der Elektronendichte, die man aus der Fourier-Transformation eines begrenzten Satzes von Strukturfaktoren in den Realraum erhält, ist nicht möglich, da diese von den Abbrucheffekten dominiert wird. Betrachtet man die Definition der Deformationsdichte (Gleichung 3.1, mit freien Atomen als Referenz), so lässt sich aber die Gesamtelektronendichteverteilung aus der Summe der Deformationsdichte und der Elektronendichte des IAM berechnen. Die auflösungsabhängige Elektronendichte

$$\rho_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} [|F_o(\mathbf{H})| - |F_{IAM}(\mathbf{H})|] e^{i\phi_{IAM}} e^{-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} + \rho_{IAM}(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

ergibt sich, indem man die Deformationsdichte durch die auflösungsabhängige Differenzelektronendichte aus Gleichung 2.44 ersetzt. Der unvollständige Satz molekularer Strukturfaktoren wird dadurch bis zu unendlicher Auflösung mit denen des IAM fortgesetzt und ist somit frei von Abbrucheffekten. Durch das zweimalige Ableiten lässt sich die auflösungsabhängige Größe

$$L_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r}) = -\nabla^2 \rho_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

berechnen, die in Abbildung 3.13 dargestellt ist. Zunächst sei festgehalten, dass diese Größe, wie das Beispiel bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ (Abbildung 3.13b) zeigt, das qualitativ gleiche Polarisationsmuster wie bei unendlicher Auflösung beschreibt. Allerdings zeigen sich, wie man anhand der Stärke der *trans*-LICC sieht (Abbildung 3.13a), quantitative Unterschiede. Der Wert des Maximums schwankt um den Referenzwert bei unendlicher Auflösung und kann betraglich um bis zu 20% abweichen. Bei den Auflösungen $\sin(\theta)/\lambda < 1.1 \text{ \AA}^{-1}$ und $\sin(\theta)/\lambda < 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ wird sogar der Referenzwert von $240e\text{\AA}^{-5}$ exakt erreicht. Bei steigender Datenauflösung wird die Abweichung geringer und die Stärke der *trans*-LICC konvergiert gegen den Referenzwert.

In der zweiten Schale zeigt sich sogar ein qualitativer Einfluss der Auflösung auf das Polarisationsmuster, wie sich in Abbildung 3.13c-f zeigt. Bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.4 \text{ \AA}^{-1}$, was der maximalen Auflösung von MoK_α -Strahlung entspricht, lässt sich im wesentlichen nur die BCC(2) auflösen, während die *trans*-LICC(2) kaum stärker als das numerische Rauschen ausgeprägt ist. Bei steigender Auflösung wird die BCC(2) immer ausgeprägter, aber eine *t*-LICC(2) lässt sich weder bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ noch bei 3.0 \AA^{-1} bestimmen. Dabei sei angemerkt, dass das Polarisationsmuster der zweiten Schale des MP3 in **1** qualitativ dem in Abbildung 3.13d dargestellten entspricht. Die in Abschnitt 3.2 diskutierte Abweichung des MP-Modells von der

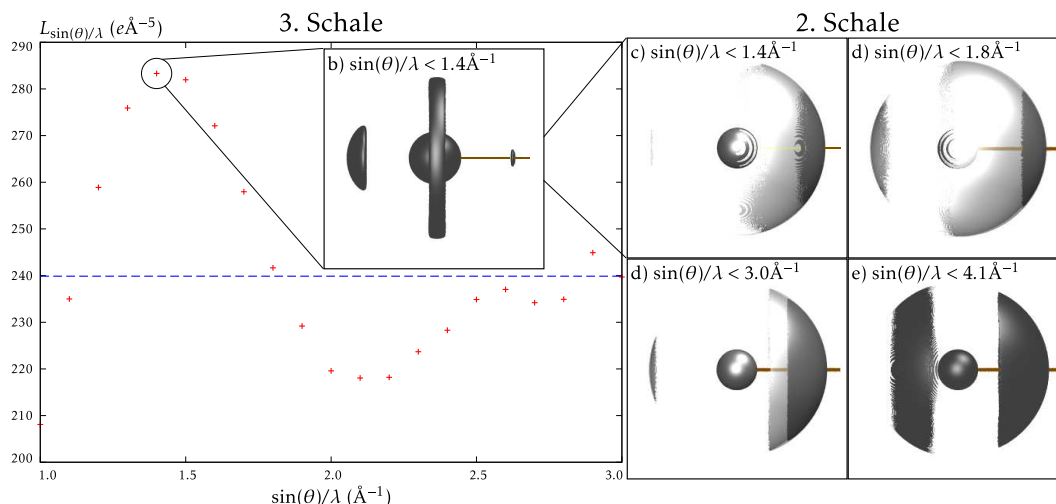


Abbildung 3.13: Die Auflösungsabhängigkeit von $L_{\sin(\theta)/\lambda}$ zeigt die quantitative Änderung der Stärke der *trans*-LICC in der Valenzschale (a), während das qualitative Polarisationsmuster z.B. bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ (b) über den gesamten Auflösungsbereich mit dem aus der DFT-Rechnung (siehe Abbildung 3.1) übereinstimmt. In der zweiten Schale ändert das Polarisationsmuster auch qualitativ seine Form und zeigt lediglich eine BCC(2) und eine *trans*-LICC(2) bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ (c), 1.8 \AA^{-1} (d) sowie 3.0 \AA^{-1} (e). Das gleiche Polarisationsmuster wie bei unendlicher Auflösung mit einer BCC(2) und *t*-LICC(2) wird erst bei $\sin(\theta)/\lambda < 4.1 \text{ \AA}^{-1}$ (f) aufgelöst. Konturwerte bei 181 (b), 51379 (transparent) bzw. 51427 (c), 51355 (transparent) bzw. 51571 (d,e) und 51282 (e) $e\text{\AA}^{-5}$.

DFT-Rechnung lässt sich somit nicht auf einen Modellfehler, sondern auf die begrenzte Auflösung zurückführen. Bei einer Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda < 4.1 \text{ \AA}^{-1}$, bei der schon am Synchrotron Diffraktionsexperimente durchgeführt wurden, [401] kann das qualitativ korrekte Polarisationsmuster mit BCC(2), *t*-LICC(2) und *trans*-CD(2) bestimmt werden.

Dieser starke Einfluss der maximalen Auflösung auf die Topologie der Elektrendichteverteilung bei Verbindungen der ersten Übergangsmetallreihe wie zum Beispiel 1 verdeutlicht die Relevanz dieser Betrachtung für experimentelle Ladungsdichtestudien. Bei zunehmender Ordnungszahl des *TM*-Atoms steigt mit seiner Größe auch die quantitative Übereinstimmung des Polarisationsmusters in der Valenzschale mit dem Referenzwert bei niedrigen Auflösungen. Ebenso wird für eine qualitative Rekonstruktion der inneren Schalen eine im Vergleich zu den leichteren Homologen kleinere Datenauflösung benötigt. Daher legen die Ergeb-

nisse nahe, dass im Hinblick auf experimentelle Studien Verbindungen der zweiten oder sogar dritten Übergangsmetallreihe zu bevorzugen sind, wobei in letztem Fall sogar bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ eine Beschreibung einer inneren Schale nötig beziehungsweise möglich ist.

Allerdings stehen experimentellen Ladungsdichtestudien an Verbindungen mit schweren Elementen einigen Einschränkungen gegenüber, durch die Studien an solchen Verbindungen noch nicht sehr weit verbreitet sind. Neben systematischen experimentellen Fehlerquellen wie Extinktion und Absorption werden solche Verbindungen oft nicht als geeignet angesehen, um ein MP-Modell anzuwenden. Die chemische Bindung wird durch eine immer weiter steigende Zahl der nicht an der chemischen Bindung beteiligten Orbitale $n_{c,i}$ innerhalb der Elementarzelle überdeckt, was über den *suitability factor*

$$S = \frac{V}{\sum_i n_{c,i}^2} \quad (3.5)$$

quantifiziert wird. [263] Der Wert von S sinkt entlang der betrachteten Serie von $S = 3.05$ für 1 über $S = 0.76$ für 2 auf $S = 0.34$ für 3, wodurch er sich fast um den Faktor neun ändert. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass S für Studien mit theoretischen Strukturfaktoren von molekularen Modellsystemen keine direkte Bedeutung besitzt, da die Dimensionen der Elementarzelle und damit auch deren Volumen V freie Parameter bei der Berechnung der Strukturfaktoren sind. Ein relativer Vergleich von S entlang einer Serie liefert dagegen belastbare Werte. [402] Für eine experimentelle Ladungsdichtestudie bei subatomarer Auflösung wird es wichtig werden, welche der diskutierten Einflussgrößen (Auflösung oder *suitability factor*) in diesem Fall überwiegt. So könnte sich eine Ladungsdichtestudie an Verbindungen der zweiten Übergangsmetallreihe als Kompromiss zwischen den genannten Anforderungen durchsetzen.

3.2.2 Temperaturabhängigkeit der Ergebnisse

Neben der maximalen Auflösung spielt in experimentellen Ladungsdichtestudien die thermische Bewegung der Atome eine entscheidende Rolle, die bislang bei der Betrachtung von statischen Strukturfaktoren ignoriert wurde. Eine Entfaltung von den Beiträgen der chemischen Bindung sowie der thermischen Bewegung ist in diesem Fall anders als in experimentellen Studien nicht notwendig. Um zu untersuchen, welchen Effekt die thermische Bewegung auf Ladungsdichtestudien bei subatomarer Auflösung spielt, wurden die dynamischen Strukturfaktoren gemäß

des in Abschnitt 2.4.2 beschriebenen Verfahrens für das Modellsystem **1** berechnet (für Details siehe auch Abschnitt 7.1.4).

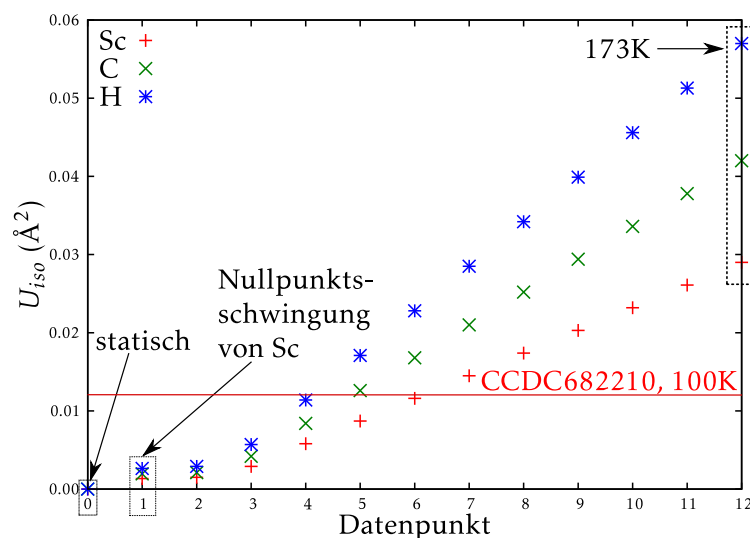


Abbildung 3.14: Definition der Datenpunkte für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Topologie der Elektronendichte von **1**. Die U_{iso} -Werte für Datenpunkt 12 entsprechen den aus experimentellen Daten bei 173K ermittelten Werten (siehe Text und Abschnitt 7.1.4), Datenpunkt 1 entspricht einem U_{iso} -Wert, wie er aus der Nullpunktsenergie des Scandiumatoms in **1** berechnet wurde (siehe Abschnitt 7.1.4 für Details). Die rote Linie verdeutlicht den experimentellen Wert von U_{iso} für das Scandiumatom in $\text{Sc}(\text{fc}[\text{NSi}(\text{t-Bu})(\text{CH}_3)_2]_2)(\text{CH}_3)(\text{THF})_2$ (fc: 1,1'-Ferrocenylen) bei 100K [403].

Um den Einfluss der thermischen Bewegung auf die Topologie der Elektronendichte sichtbar zu machen, wurden zunächst dynamische Strukturfaktoren mit einem isotropen Temperaturfaktor berechnet. Dazu wurden die U_{eq} -Werte von neun verschiedenen Verbindungen mit Sc–C σ -Bindung (siehe Abschnitt 7.1.4) aus in der CCDC-Datenbank [404] hinterlegten Strukturmodellen bei 173K gemittelt, was zu den U_{iso} von 0.029, 0.042 und 0.057 \AA^2 für Sc, C und H führt. Außerdem wurde der Temperaturfaktor der Nullpunktsschwingung des Scandiumatoms abgeschätzt (für Details siehe Abschnitt 7.1.4). Für diese beiden Datenpunkte bei 0K und 173K sowie zehn Datenpunkte im Zwischenraum (siehe Abbildung 3.14) wurden die dynamischen Temperaturfaktoren berechnet.

Zur Analyse wird wiederum die Differenzelektronendichte aus Gleichung 2.44 verwendet, die es erlaubt, sowohl die Temperatur- als auch die Auflösungsabhän-

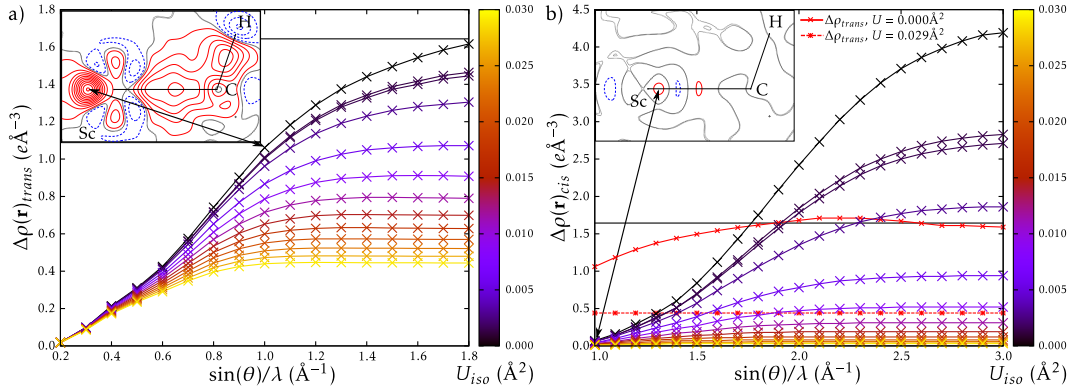


Abbildung 3.15: Auflösungs- und Temperaturabhängigkeit der Topologie der Elektronendichte von 1. Die Graphen zeigen die Höhe des lokalen Maximums der Deformationsdichte (bezogen auf ein IAM-Modell) auf der *trans*-Seite in der dritten Schale (links) bzw. auf der *cis*-Seite in der zweiten Schale (rechts) des Scandiumatoms aufgetragen gegen die Datenauflösung. Die Farbe der Linien gibt die in Abb. 3.14 definierten verwendeten thermischen Parameter wieder.

gigkeit zu betrachten. Dazu wird zunächst die Höhe des Maximums auf der *trans*-Seite in der Abhängigkeit von $\sin(\theta)/\lambda$ für die Temperaturfaktoren aufgetragen (siehe Abbildung 3.15a), wobei die Werte bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.0\text{\AA}^{-1}$ bzw. 1.8\AA^{-1} der statischen Strukturfaktoren (schwarze Kurve) die Werte der Maxima in Abbildung 3.12 sind. Denn dieses Maximum, welches man in der zusätzlich eingefügten Isokonturliniendarstellung in Abbildung 3.15a sehen kann, erzeugt in $L(r)$ die *trans*-LICC.

Betrachtet man zunächst die Kurve der statischen Strukturfaktoren, so erkennt man, dass sich diese bei steigender Auflösung an den Referenzwert annähert. Während bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.0\text{\AA}^{-1}$ das Maximum einen Wert von 1.06 e\AA^{-3} besitzt, erreicht es bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.8\text{\AA}^{-1}$ mit 1.65 e\AA^{-3} bereits näherungsweise den Wert bei unendlicher Auflösung. Durch die Faltung der statischen Strukturfaktoren mit der thermischen Bewegung nimmt die Höhe des Maximums dagegen ab und erreicht bei $U_{iso} = 0.0058\text{\AA}^2$ nur noch einen Wert von 1.07 e\AA^{-3} bei der Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda < 1.8\text{\AA}^{-1}$. Steigt der Wert von U_{iso} weiter, sinkt der Wert des Maximums in der Differenzelektronendichte und besitzt bei einer Temperatur von 173K (Datenpunkt 12) nur noch einen Wert von 0.44 e\AA^{-3} . Diese Ergebnisse zeigen, wie wichtig es ist, den Effekt der thermischen Schwingung von der (statischen) Deformation der Elektronendichteverteilung zu entfalten, um eine akkurate Beschreibung der Elektronendichteverteilung zu erhalten.

Der Effekt der thermischen Bewegung wird noch stärker, wenn man ihren Einfluss auf die inneren Schalen betrachtet, wie dies am Beispiel des Maximums auf der *cis*-Seite (Abbildung 3.15b) geschieht. Damit die asphärische Elektronendichteverteilung in diesem Bereich bei allen betrachteten Auflösungen als Maximum in der Differenzelektronendichte aufgelöst wird, wird die Valenzschale zunächst durch ein HC-Modell beschrieben. Allerdings werden erst Auflösungen ab $\sin(\theta)/\lambda < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ betrachtet, da darunter keinerlei Deformation der inneren Schalen sichtbar ist. Ebenso werden die Maxima in der Elektronendichte bis $\sin(\theta)/\lambda < 3.0 \text{ \AA}^{-1}$ bestimmt und selbst bei diesen Auflösungen wird der Referenzwert bei unendlicher Auflösung von 5.83 e\AA^{-3} nicht einmal bei statischen Strukturfaktoren erreicht.

Neben der Auflösungsabhängigkeit ist in der zweiten Schale auch der Einfluss der thermischen Bewegung stärker ausgeprägt als in der Valenzschale. Während im Falle von statischen Strukturfaktoren der Wert des Maximums bei der maximalen Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda < 3.0 \text{ \AA}^{-1}$ einen Wert von 4.19 e\AA^{-3} erreicht, so beträgt dieses Maximum bereits bei $U_{iso} = 0.017 \text{ \AA}^2$ nur noch 0.54 e\AA^{-3} . Dieser Effekt ist so stark ausgeprägt, da sowohl die Informationen über die Deformation der inneren elektronischen Schalen als auch die über die thermische Bewegung in den Hochwinkeldaten der Strukturfaktoren enthalten sind. Dies bedeutet, dass für eine Rekonstruktion der inneren Schalen eine gute Entfaltung von chemischer Deformation und thermischer Bewegung stattfinden muss. Gleichzeitig sollte es das Ziel sein, den Temperaturfaktor möglichst gering zu halten und bei niedrigen Temperaturen zu messen. Dies sollte in entsprechenden experimentellen Studien beispielsweise durch Messungen bei Temperaturen $< 10 \text{ K}$ erreicht werden. Hierdurch kann die Bewegung der Atome nahezu auf die Nullpunktschwingung reduziert werden.

Allerdings ist zu beachten, dass im Rahmen einer experimentellen Ladungsdichtestudie die Differenzelektronendichte, wie sie bislang diskutiert worden ist, nicht direkt interpretiert wird. Vielmehr wird mit einer MP-Entwicklung versucht, die dynamischen Strukturfaktoren zu entfalten. Daher stellen die bislang diskutierten Werte nur eine obere Grenze des Fehlers dar, der auftreten kann, wenn diese Entfaltung nicht richtig funktioniert. Um endgültig Auskunft geben zu können, ob die Polarisierung der inneren Schalen mit einem EHC-Modell aus dynamischen Strukturfaktoren extrahiert werden kann, muss eine solche Verfeinerung inklusive der Entfaltung durchgeführt werden. Dafür werden dynamische Strukturfaktoren für das Modellsystem **1** berechnet, bei denen das Sc- und das C-Atom anisotrop schwingen (siehe Abschnitt 7.1.4 für die entsprechenden Auslenkungsparameter).

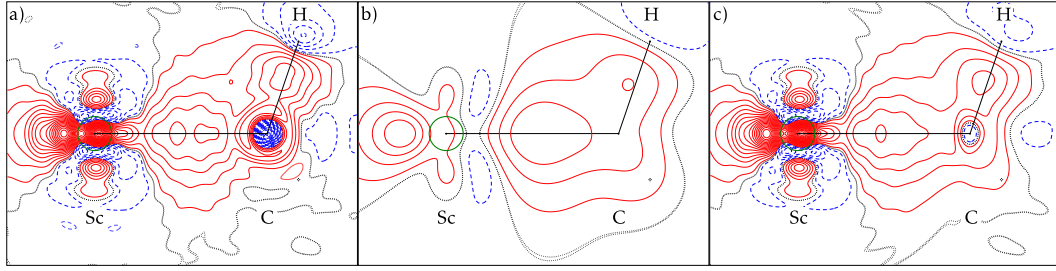


Abbildung 3.16: Differenzelektronendichtekarten (Referenz: IAM-Modell) von **1** berechnet aus a) statischen F_c , b) dynamischen F_c und c) nach der Entfaltung der thermischen Bewegung des Scandiumatoms. Konturlinien bei $\pm 0, 0.05, 0.15, 0.25, \dots, 1.85 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Negative Werte als blaue, positive Werte als rote und Nullkontur als graue Linien.

Betrachtet man zunächst die Differenzelektronendichte der statischen bzw. dynamischen Strukturfaktoren (Abbildung 3.16a bzw. b) mit dem IAM als Referenz, so scheint es, dass die Information über die Polarisierung der inneren Schalen nur im ersten Fall in den Strukturfaktoren enthalten ist. Im Bereich der zweiten Schale des Sc-Atoms (angedeutet durch den grünen Kreis in Abbildung 3.16) zeigt sich nämlich das Maximum auf der *cis*-Seite, das man auf Grund der Ergebnisse der vorangegangenen Abschnitte bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ erwartet. Bei der Betrachtung der dynamischen Strukturfaktoren befinden sich in der Valenz zwar die gleichen Maxima wie im Fall statischer Strukturfaktoren, auch wenn diese ausgedämpft sind und geringere Werte aufweisen. In der zweiten Schale zeigt sich aber kein lokales Maximum und die Information über die Polarisierung der zweiten Schale ist zunächst nicht sichtbar.

Um zu zeigen, dass diese Information dennoch in den dynamischen Strukturfaktoren enthalten ist, wurden diese mit dem Gewichtungsschema

$$\mathbf{F}_{p.stat}(\mathbf{H}) = \mathbf{F}_{dyn}(\mathbf{H})e^{+2\pi^2\mathbf{H}^T\mathbf{U}_{Sc}\mathbf{H}} \quad (3.6)$$

multipliziert. Der Faktor, der durch die Gauß-Funktion beschrieben wird, ist das Inverse zum Temperaturfaktor. Daher kann man diese Gewichtung so interpretieren, dass das Sc-Atom nicht mehr bzw. die anderen Atome mit einem reduzierten Temperaturfaktor schwingen. Die daraus resultierenden Strukturfaktoren $\mathbf{F}_{p.stat}(\mathbf{H})$ werden als teilweise statisch bezeichnet und ihre Differenzelektronendichte ist in Abbildung 3.16c dargestellt. Während das C- und das H-Atom immer noch von einer, wenn auch reduzierten Dämpfung durch die thermische Bewegung

betroffen sind, so ist die Differenz in der Nähe des Sc-Atoms mit dem statischen Fall vergleichbar. Dies bedeutet, dass die Informationen über die Polarisierung der inneren elektronischen Schalen in den dynamischen Strukturfaktoren enthalten sind, auch wenn dies auf den ersten Blick nicht so erscheint.

Tabelle 3.6: $L(\mathbf{r})$ (in $e\text{\AA}^{-5}$) an den Orten der LCC in den Elektronenschalen des Scandiumatoms in **1**, wie sie aus der DFT-Rechnung und entsprechenden MP-Modellen verfeinert gegen statische (\mathbf{F}_{stat} , MP3), partiell statische ($\mathbf{F}_{p.\text{stat}}$, MP3b) und vollständig dynamische Strukturfaktoren (\mathbf{F}_{dyn} , MP3a) erhalten werden.

Modell	<i>trans</i> -LICC	BCC	<i>t</i> -LICC	BCC(2)	<i>trans</i> -LICC(2)	<i>t</i> -LICC(2)
DFT	239.9	166.4	168.5	53668	–	51376
$L_{1.8}(\mathbf{r})$	241.0	163.9	190.4	51721	51340	–
MP3a	226.1	149.5	150.4	59784	50820	52631
MP3b	236.5	161.7	156.6	53084	51451	–
MP3	244.6	162.0	159.2	52045	50657	–

Um abschließend die Möglichkeit der Rekonstruktion der inneren Schalen aus dynamischen Strukturfaktoren bewerten zu können, wurde die Verfeinerung eines EHC-Modells bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{\AA}^{-1}$ (MP3a) durchgeführt. Neben den Multipolparametern wurden auch die Temperaturparameter angepasst. Diese liefern zum Beispiel für das Sc-Atom die Werte $U_{11} = 0.028999$, $U_{22} = 0.034001$ und $U_{33} = 0.024994 \text{\AA}^2$, welche gut mit ihren Ausgangswerten von $U_{11} = 0.029$, $U_{22} = 0.034$ und $U_{33} = 0.025 \text{\AA}^2$ übereinstimmen. Außerdem wurde ein EHC-Modell mit den partiell statischen Strukturfaktoren nach Gleichung 3.6 (MP3b) verfeinert, wobei in diesem Fall die Temperaturfaktoren bei den eigentlichen Werten belassen werden, um unphysikalische, negative Werte zu vermeiden.

Um die Qualität der beiden Modelle MP3a und MP3b beurteilen zu können, wurden die Ladungskonzentrationen der zweiten und der dritten Schale bestimmt und mit den Werten der DFT-Rechnung, des statischen MP3 und des Wertes von $L_{1.8}(\mathbf{r})$, also dem Wert von $L_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ bei 1.8\AA^{-1} verglichen (siehe Tabelle 3.6). In der Valenzschale stimmt das qualitative Polarisationsmuster in allen betrachteten Fällen gut überein, allerdings wird die Stärke der CCs in MP3a durchgängig unterschätzt. Dies ist vermutlich auf Korrelationen zwischen den elektronischen und thermischen Parametern während der Verfeinerung zurückzuführen, was sich auf die Strategie der einzelnen Schritte der Verfeinerung sowie die darin enthaltenen freien Parameter auswirkt. Solche Korrelationen stellen die größte Schwierigkeit

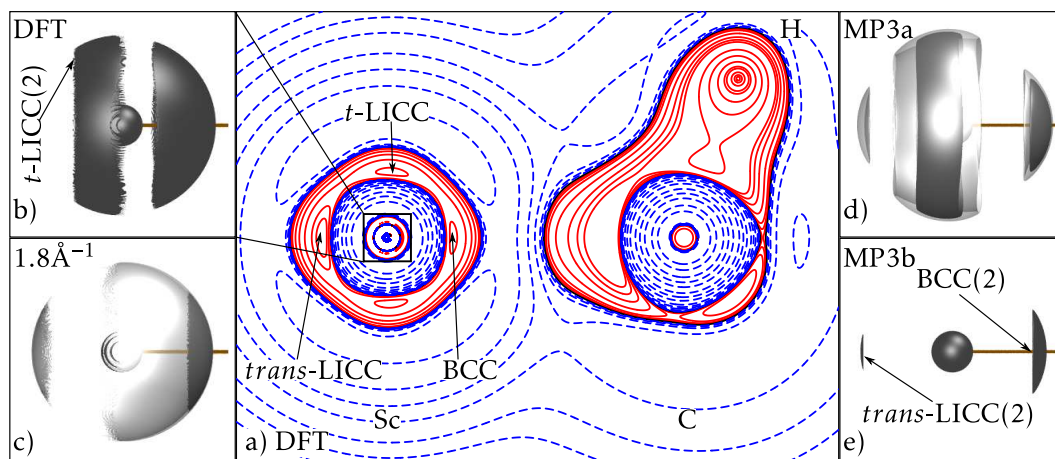


Abbildung 3.17: Die Isokonturliniendarstellung in (a) zeigt $L(\mathbf{r})$ basierend auf der statischen DFT-Elektronendichteverteilung in der Molekülebene von **1**, die Isooberfläche in (b) ($L(\mathbf{r})=51330 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$) die entsprechende Polarisation in der zweiten Schale. Diese ist ebenfalls in (c-e) dargestellt, wie sie aus (c) $L_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ bei 1.8\AA^{-1} (51355 (transparent) bzw. $51571 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$), (d) MP3a (48920 (transparent) bzw. $51330 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$) und (e) MP3b ($51330 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$) erhalten wird. Konturlinien in (a) bei $\pm 2,4,8 \cdot 10^n \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ mit $n = -1, 0, 1, 2, 3$ und zusätzlichen Konturen bei 150 und $51450 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$.

für entsprechende experimentelle Studien dar.

In der zweiten Schale (siehe Abbildung 3.17) zeigen die EHC-Modelle MP3 und MP3b das gleiche qualitative Polarisationsmuster aus BCC(2) und *trans*-LICC(2), wie es auch von $L_{1.8}(\mathbf{r})$ vorhergesagt wird. Dabei kommt es bei beiden MP-Modellen noch zu quantitativen Abweichungen, aber deren Werte der BCC(2) liegen mit 52045 bzw. $53084 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ über dem Wert von $L_{1.8}(\mathbf{r})$, der den tatsächlichen Wert unterschätzt. Ein Torus ist weder in MP3 noch MP3b erkennbar, diese *t*-LICC(2) lässt sich aber in MP3a in der zweiten Schale des Sc-Atoms auflösen. Dadurch ist die qualitative Übereinstimmung des MP3a mit dem Polarisationsmuster der DFT-Rechnung zwar besser, aber in dieser Schale wird die Stärke aller CCs deutlich überschätzt. Insgesamt lässt sich festhalten, dass alle drei Modelle die starke BCC(2) und damit das signifikanteste Merkmal dieser Schale beschreiben können.

In diesem Abschnitt konnte demzufolge gezeigt werden, dass eine experimentelle Untersuchung der Polarisation der inneren elektronischen Schalen von Übergangsmetallverbindungen prinzipiell möglich ist. Die Anforderungen an solche

Experimente liegen aber deutlich höher als diejenige, die für Ladungsdichtestudien angewandt werden, die nur die Effekte auf die Valenzschale diskutieren wollen. Dies betrifft zunächst die Auflösung, bis zu der die Strukturfaktoren bestimmt werden müssen. Diese sollte für eine Ladungsdichtestudie bei subatomarer Auflösung jenseits von der Auflösung von Röntgenröhren mit Molybdänanode ($\sin(\theta)/\lambda < 1.4 \text{ \AA}^{-1}$) liegen. Außerdem sollte die thermische Bewegung weitestgehend reduziert werden, also bei möglichst tiefen Temperaturen ($< 10\text{K}$) gemessen werden. Dadurch werden die kernnahen Bereiche in der Differenzelektronendichte nicht so stark ausgedämpft und die Entfaltung von elektronischer Struktur und thermischer Bewegung wird folglich erleichtert.

4 Relativistische Effekte in späten Übergangsmetallverbindungen

Die Multipolentwicklung im Rahmen des HC-Formalismus [53] stellt die am weitesten verbreitetste Methode dar, die Elektronendichte aus Strukturfaktoren zu rekonstruieren. Dabei wurde die Genauigkeit der Elektronendichteverteilung eines HC-Modells bereits mehrfach überprüft, [247, 253, 264, 405, 406] wobei für solche Studien in der Regel Strukturfaktoren berechnet werden und anschließend getestet wird, inwieweit das Modell von der zu Grunde gelegten Elektronendichteverteilung abweicht. Dabei spielen sowohl die Größe des Basissatzes [253, 254] als auch die Beschreibung der elektronischen Korrelation [246, 248–252, 407] sowie die Wahl des Modell-Hamilton-Operators zur Beschreibung der relativistischen Effekte [113, 246, 256, 257, 259–261, 408] eine entscheidende Rolle bei der Beschreibung der Elektronendichte durch das HC-Modell, da dessen Ergebnisse von den zu Grunde gelegten Annahmen für die Modellbildung abhängen. So wurde bereits untersucht, welchen Einfluss relativistische Effekte auf die Atomformfaktoren besitzen, [409–412] die sich auf Grund des engen Zusammenspiels zwischen Theorie und Experiment auf die Elektronendichteverteilung des HC-Modells niederschlagen.

Im Folgenden soll daher zunächst in einer einführenden Übersicht der Einfluss der relativistischen Effekte auf Elektronendichte eines freien Pt-Atoms sowie dessen Atomformfaktor dargelegt werden. Anschließend wird untersucht, inwieweit relativistische Effekte für die Strukturfaktoren der molekularen Modellsysteme $TM(C_2H_2)_4$, ($TM = Ni$ (4a), Pd (4b), Pt (4c)) eine Rolle spielen, indem die Größe des Effekts mit dem durch die Bindungsbildung hervorgerufenen verglichen wird. Eine solche Studie mit einem vierkomponentigen Hamilton-Operator [413] wurde bislang nur in einem bereits veröffentlichten Ausschnitt dieser Arbeit in der Literatur berichtet. [414] Die gewählten Systeme wurden bereits auf den Einfluss der relativistischen Effekte auf die Elektronendichteverteilung untersucht, [67, 113] bei der es sich um die reziproke Größe der Strukturfaktoren handelt. Abschließend soll noch untersucht werden, inwiefern die Erweiterung des MP-Formalismus zum

EHC-Modell verwendet werden kann, um die Größe der relativistischen Effekte basierend auf experimentellen Daten abzuschätzen. Die Grundlagen dieser Methode wurden ebenfalls bereits in der Literatur kommuniziert. [415]

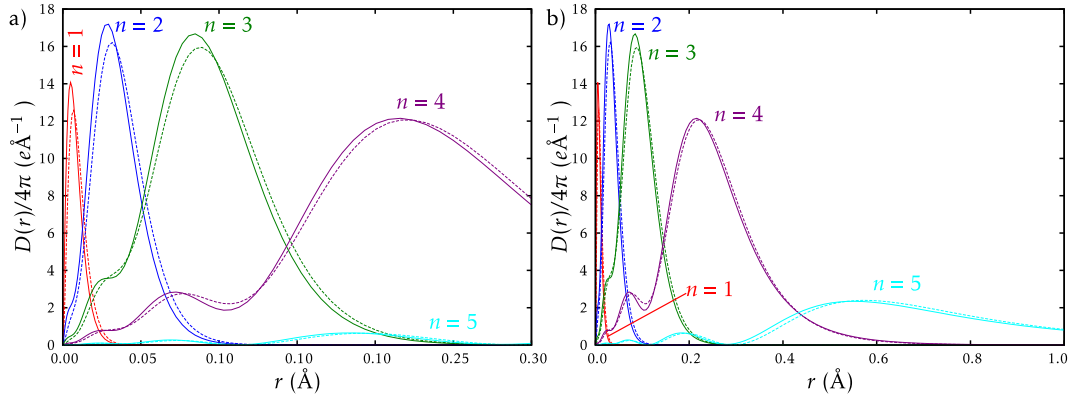


Abbildung 4.1: Die radiale Dichteverteilung $D(r)$ für die von der Hauptquantenzahl n definierten Schalen eines Pt-Atoms aus einer nicht-relativistischen (NR) und einer quasi-relativistischen (DKH2) Rechnung (gestrichelte bzw. durchgezogene Linie) gegenüber dem Abstand r von der Atomposition in einem Bereich bis 0.3Å (a) bzw. 1.0Å (b) zeigt den Effekt der relativistischen Kontraktion der elektronischen Schale n durch die Verschiebung des äußeren Maximums in $D(r)$.

Um die Größe der relativistischen Effekte bestimmen zu können, benötigt man immer eine entsprechende nicht-relativistische Referenz, denn die relativistischen Effekte sind als Unterschied zwischen einem relativistischen und nicht-relativistischen Erwartungswert definiert. [416] Während sich der relativistische Erwartungswert sowohl im Experiment als auch in der Theorie bestimmen lässt, kann die nicht-relativistische Referenz nur aus einer quantenchemischen Rechnung extrahiert werden. Für eine theoretische Studie stellt dies jedoch keine Einschränkung dar und die relativistischen Effekte können aus dem Vergleich der Ergebnisse von (quasi-) relativistischen Rechnungen mit einer nicht-relativistischen erhalten werden.

Da es sich bei den verwendeten Systemen um formal geschlossen-schalige Elektronenkonfigurationen handelt, werden die relativistischen Effekte größtenteils durch die skalar-relativistischen Effekte [261] hervorgerufen. Wird die Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt, so wird die Einteilchen-Wellenfunktion durch Spinoren beschrieben. Deren unterschiedliches radiales Verhalten wurde bereits zum Beispiel in [327, 417, 418] diskutiert. Im Rahmen dieser Arbeit steht aber allein die

skalar-relativistische Kontraktion der einzelnen elektronischen Schalen im Fokus. Diese sind in den inneren Schalen, also denen mit niedriger Hauptquantenzahl n , am stärksten ausgeprägt. Für ein isoliertes Atom drückt der relativistische Effekt

$$\frac{r_0}{r_r} = \left[1 - \left(\frac{Z}{n \cdot c} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} = \frac{m_r}{m_0} \quad (4.1)$$

als Verhältnis der Orbitalradien (r_0 bzw. r_r für das nicht-relativistische bzw. das relativistische Orbital) ebenfalls die Zunahme der relativistischen Masse m_r gegenüber der nicht-relativistischen Ruhemasse m_0 (siehe z.B. [419–421]) aus. Die relativistischen Effekte nehmen nach der Abschätzung 4.1 mit steigender Kernladung Z des Atoms zu, während sie mit steigender Hauptquantenzahl n abnehmen. Neben diesen Größen wird noch die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c (in atomaren Einheiten) für eine Abschätzung der relativistischen Effekte benötigt. Die Kontraktion $\Delta r = r_0/r_r$ beträgt 2, 6 bzw. 22% für die 1s-Schale des Ni-, Pd- bzw. Pt-Atoms. Um eine relativistische Kontraktion aus einer quantenchemischen *ab initio*-Rechnung zu erhalten, kann die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte $D(r) = 4\pi r^2 \bar{\rho}(r)$ (siehe Gleichung 2.61) verwendet werden. Dabei kann deren äußerstes Maximum mit der Größe eines Orbitals bzw. einer Schale identifiziert werden, [327] die wiederum über die Hauptquantenzahl n definiert ist. Betrachtet man die quantenchemische Rechnung eines Pt-Atoms, dessen Funktion $D(r)$ in Abbildung 4.1 dargestellt ist, [422] ergibt sich eine relativistische Kontraktion $\Delta r = 21.3, 9.9, 4.6$ bzw. 2.5% für die Schalen von $n = 1-4$. Speziell für die Kontraktion der ersten Schale (21.3%) liefert die Gleichung 4.1 eine sehr gute Näherung für die Größe der relativistischen Effekte, die zu 22% abgeschätzt worden sind.

Wenn man die relativistischen Effekte auf Röntgen-Strukturfaktoren untersucht, so hängt deren Bestimmung von der maximal zugänglichen Auflösung ab. Die maximale Datenauflösung spielt für die Bestimmung der relativistischen Effekte auf Strukturfaktoren eine entscheidende Rolle, da die Koordinate im reziproken Raum im Rahmen der Fourier-Transformation die konjugierte Größe zum Ortsvektor \mathbf{r} darstellt. Da sich die relativistischen Effekte besonders im kernnahen Bereich zeigen, sind diese in den Strukturfaktoren bei hoher Auflösung enthalten. Somit stellt eine begrenzte Auflösung eine wesentliche Einschränkung für die Genauigkeit dar, mit der relativistische Effekte auf Strukturfaktoren bestimmt werden können. Dieser Einfluss soll im Folgenden anhand des Atomformfaktors eines Pt-Atoms dargestellt werden, wie er mit Hilfe des DKH2-Hamilton-Operators berechnet wurde.

Der Atomformfaktor wird in Abbildung 4.2 gegen die Auflösung in $\sin(\theta)/\lambda$ aufgetragen, und zwar einmal für die Auflösung, wie man sie mit modernen Synchro-

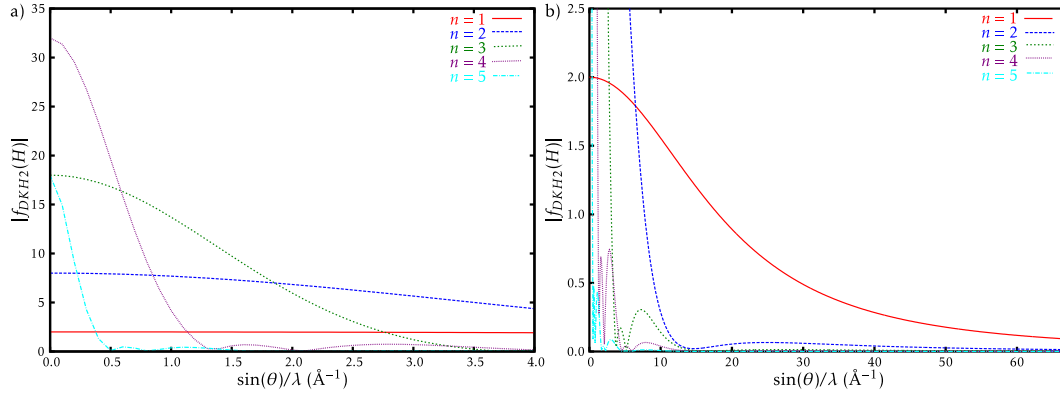


Abbildung 4.2: Abhängigkeit der Beiträge der einzelnen elektronischen Schalen n zum Atomformfaktor $|f_{DKH2}(H)|$ eines Platin-Atoms mit einer $5d^{10}$ Valenzelektronenkonfiguration von der Auflösung im reziproken Raum $\sin(\theta)/\lambda$ (in \AA^{-1}) im Bereich bis 4\AA^{-1} (a) bzw. 67\AA^{-1} (b).

trons der dritten Generation erreichen kann, [401] (Abbildung 4.2a) sowie für extrem hohe Auflösungen außerhalb des experimentell zugänglichen Bereichs (Abbildung 4.2b). Bei der Betrachtung der Schale mit $n = 5$, welche in $D(r)$ als einzige noch einen signifikanten Beitrag in einem Abstand von etwa 1\AA zur Atomposition leistet (siehe Abbildung 4.1b), zeigt sich der reziproke Zusammenhang zwischen $D(r)$ im Realraum und dem Atomformfaktor im reziproken Raum. Bei dieser Schale handelt es sich um diejenige, welche am Ende der experimentell zugänglichen Auflösungen keinen Beitrag mehr zum gesamten Atomformfaktor des Pt-Atoms leistet und bei $\sin(\theta)/\lambda = 4\text{\AA}^{-1}$ auf null abgefallen ist.

Dagegen ist die Schale mit $n = 1$ in $D(r)$ nur nahe an der Atomposition von null verschieden und zeigt deshalb im Atomformfaktor bis $\sin(\theta)/\lambda < 4\text{\AA}^{-1}$ einen konstanten Verlauf und fällt erst bei deutlich höheren Auflösungen im reziproken Raum ab.

Bevor nun die relativistischen Effekte auf den Atomformfaktor des Pt-Atoms diskutiert werden, sei an dieser Stelle bereits darauf hingewiesen, dass für die Schale mit $n = 1$ keine relativistischen Effekte bei experimentell zugänglichen Auflösungen nachgewiesen werden können. Dies folgt aus dem konstanten Verlauf des Atomformfaktors in diesem Bereich, dessen Wert durch die Normierung auf die Elektronenzahl der Schale vorgegeben ist ($N = 2$ für $n = 1$).

Um die relativistischen Effekte auf den Atomformfaktor des Pt-Atoms zu untersuchen, wird zunächst die Differenz $|f_{DKH2}(H)| - |f_{NR}(H)|$ bis $\sin(\theta)/\lambda < 67\text{\AA}^{-1}$ betrachtet (siehe Abbildung 4.3a). Zunächst fällt auf, dass der dargestellte Graph

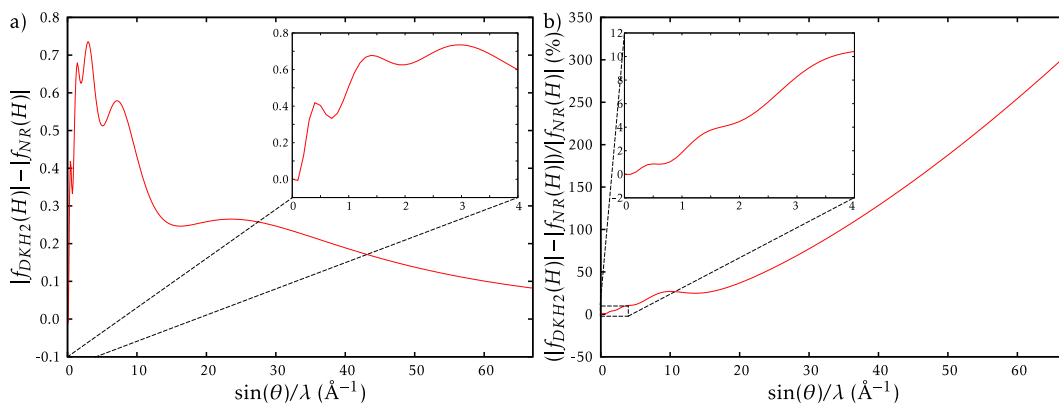


Abbildung 4.3: Die absolute Differenz ($|f_{DKH2}(H)| - |f_{NR}(H)|$), a) und die relative Differenz ($(|f_{DKH2}(H)| - |f_{NR}(H)|) / |f_{NR}(H)|$), b) des Atomformfaktors eines freien Pt-Atoms aufgetragen über $\sin(\theta)/\lambda$ (in \AA^{-1}) zeigt die Größe der relativistischen Effekte, die in der absoluten Darstellung für hohe Beugungswinkel kleiner werden bzw. in der relativen Auftragung auf Grund der Abnahme des Atomformfaktors hohe Werte erreichen.

keine negativen Werte annimmt. Die relativistische Kontraktion der Elektronendichte im Realraum führt zu einer Expansion des Atomformfaktors im reziproken Raum, weshalb $|f_{DKH2}(H)|$ im gezeigten Bereich durchgängig größere Werte besitzt als $|f_{NR}(H)|$. Des Weiteren zeigt sich eine Schalenstruktur in der Differenz der Atomformfaktoren, deren höchster Wert als drittes Maximum bei $\sin(\theta)/\lambda \approx 5 \text{\AA}^{-1}$ auftritt. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits für Halogen-Atome berichtet. [412] Bei größeren Auflösungen nimmt die Größe der lokalen Maxima ab, was im Widerspruch zu obiger Erwartung steht. Da der Atomformfaktor bei steigender Auflösung mehr und mehr Informationen über den Bereich nahe der Atomposition enthält, sollten die relativistischen Effekte bei steigender Auflösung immer weiter zunehmen. Diese Abnahme stammt aus der Überlagerung der relativistischen Effekte mit der systematischen Abnahme des Atomformfaktors bei hohen Auflösungen, da das Pt-Atom keine punktförmige Streuquelle für Röntgenstrahlung darstellt. Um den Effekt dieser Faltung zu vermeiden, kann man die relative Differenz der Atomformfaktoren $(|f_{DKH2}(H)| - |f_{NR}(H)|) / |f_{NR}(H)|$ (siehe Abbildung 4.3b) betrachten. [408] In dem Bereich bis $\sin(\theta)/\lambda \approx 4 \text{\AA}^{-1}$, welcher ebenfalls in Abbildung 4.3b dargestellt ist, zeigen sich drei stufenweise Anstiege der relativen Differenz der Atomformfaktoren, wobei nun wie zu erwarten die relativistischen Effekte mit steigender Auflösung zunehmen. Dies wurde in diesem Auflösungsbereich bereits für

die absolute Differenz beobachtet, aber für größere Auflösungen steigt lediglich die relative Differenz weiter an. Diese erreicht bei etwa 10\AA^{-1} ein lokales Maximum. Für Auflösungen größer 20\AA^{-1} steigt die relative Differenz monoton an, aber eine lokale Extremstelle lässt sich im betrachteten Bereich nicht mehr feststellen.

Die stufenweise Zunahme der relativistischen Effekte in der relativen Darstellung lässt sich mit den einzelnen elektronischen Schalen des Pt-Atoms korrelieren, indem man ihre Position mit dem Atomformfaktor $|f_{DKH2}(H)|$ der einzelnen Schalen (siehe Abbildung 4.2) vergleicht. Zum Beispiel zeigt der Atomformfaktor der Beiträge mit $n = 5$ eine deutliche Abnahme bei etwa 0.5\AA^{-1} , also in einem Bereich, in dem die relativen relativistischen Effekte stark zunehmen. Die zweite Stufe der relativistischen Effekte tritt bei 1.5\AA^{-1} auf, also in einem Bereich, in welchem der Atomformfaktor der Schale mit $n = 4$ beinahe auf null abgefallen ist. Analog dazu kann man den dritten Anstieg der relativistischen Effekte mit der Schale mit $n = 3$ verknüpfen und daraus folgern, dass eine Röntgenbeugungsstudie in einem experimentell zugänglichen Auflösungsbereich ($\sin(\theta)/\lambda \approx 4\text{\AA}^{-1}$) zumindest die relativistischen Effekte der drei äußersten Schalen ($n = 3, 4, 5$) enthält.

Die für die Atomformfaktoren des Pt-Atoms erhaltenen Ergebnisse sollen im Folgenden auf die Strukturfaktoren des molekularen Modellsystems **4** übertragen werden. Durch die formale d^{10} -Konfiguration des Übergangsmetallatoms wird die Diskussion wiederum auf die skalar-relativistischen Effekte beschränkt. Diese Acetylen-Komplexe können für $TM=Ag$ durch sperrige Liganden stabilisiert und als $[Ag(C_2H_2)(Al(OC(CF_3)_3)_3)_4]$ (**9**) [64] kristallisiert werden. Die bereits publizierte experimentelle Ladungsdichtestudie für die Analyse der Verbindungsverhältnisse in **9** [64, 423] ermöglicht es, den Effekt der chemischen Bindung auf die Strukturfaktoren abzuschätzen. Durch den Vergleich der Strukturfaktoränderung, der durch chemische Wechselwirkungen bzw. relativistische Effekte hervorgerufen wird, lässt sich die Signifikanz der letzteren beurteilen.

Im Rahmen dieser Studie wurden neben einer vierkomponentigen Dirac-Hartree-Fock-Rechnung (DHF, unter Verwendung des Dirac-Coulomb-Hamilton-Operators) der quasi-relativistische DKH2- und ZORA-Hamilton-Operator verwendet und deren Ergebnisse mit einer nicht-relativistischen Referenz (als NR abgekürzt) verglichen. Die Details der Rechnungen sind in Abschnitt 7.2 zusammengefasst. Dabei sei darauf hingewiesen, dass in der DHF- und ZORA-Rechnung die Effekte der Spin-Bahn-Wechselwirkung enthalten sind, diese aber nicht diskutiert werden.

4.1 Relativistische Effekte auf Strukturfaktoren

Betrachtet man die relativistischen Effekte auf die molekularen Systeme 4, so erwartet man zunächst, dass sich bei 4c die Ergebnisse der Atomformfaktoren auf molekulare Strukturfaktoren übertragen lassen, da diese zu einem großen Teil von dem Streufaktor des Pt-Atoms dominiert werden. Dazu wird im Folgenden der absolute relativistische Effekt auf die Strukturfaktoren anhand der Differenz $\Delta F_{\hat{H}}(\mathbf{H}) = |F_{\hat{H}}(\mathbf{H})| - |F_{NR}(\mathbf{H})|$ für die (quasi-) relativistischen Hamilton-Operatoren ($\hat{H} = \text{DHF}, \text{DKH2}, \text{ZORA}$) diskutiert. Dabei wurde die Auflösung auf Werte von $\sin(\theta)/\lambda \leq 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ beschränkt, um die experimentelle Signifikanz der Ergebnisse zu betonen.

Die absolute Differenz der Strukturfaktoren (siehe Abbildung 4.4) weist für die Verbindung 4c ein lokales Maximum von etwa 1.4 in $\Delta F_{\text{DHF}}(\mathbf{H})$ auf, welches bei allen drei gezeigten Differenzen $\Delta F_{\text{DHF}}(\mathbf{H})$, $\Delta F_{\text{DKH2}}(\mathbf{H})$ und $\Delta F_{\text{ZORA}}(\mathbf{H})$ ähnlich stark ausgebildet sind. Dabei zeigt sich vor allem anhand der Einhüllenden des Graphen der stufenweise Anstieg wie beim Atomformfaktor, der mit den relativistischen Effekten der beiden äußersten Schalen begründet werden kann. Vergleicht man die relativistischen Effekte $\Delta F_{\text{DHF}}(\mathbf{H})$ (Abbildung 4.4a-c) mit denen von $\Delta F_{\text{DKH2}}(\mathbf{H})$ (Abbildung 4.4d-f) bzw. $\Delta F_{\text{ZORA}}(\mathbf{H})$ (Abbildung 4.4g-h), so zeigt sich, dass die relativistischen Effekte gut mit den quasi-relativistischen Hamilton-Operatoren beschrieben werden können. Dies bestätigen auch die Differenzen $|F_{\text{DHF}}(\mathbf{H})| - |F_{\text{DKH2}}(\mathbf{H})|$ bzw. $|F_{\text{DHF}}(\mathbf{H})| - |F_{\text{ZORA}}(\mathbf{H})|$, welche betragsmäßig kleiner als 0.1 für alle betrachteten Systeme sind. Dieses Ergebnis ist damit im Einklang mit den relativistischen Effekten auf die Elektronendichte, welche die quasi-relativistischen Hamilton-Operatoren gut beschreiben. [113]

Allerdings zeigen sich neben der Einhüllenden auch Serien von Strukturfaktoren, bei denen die relativistischen Effekte nicht so stark ausgeprägt sind. Diese treten bei schwachen Reflexen auf, deren Strukturfaktor sich durch die Überlagerung der Strukturfaktoren zweier einzelner Moleküle nach Gleichung 2.48 in Abschnitt 2.4 berechnet. Besteht der Strukturfaktor des einzelnen Moleküls $\mathbf{F}_1(\mathbf{H})$ überwiegend aus dem Realteil, so trägt dessen Betrag fast vollständig zum Strukturfaktor der gesamten Einheitszelle bei. Ein Strukturfaktor $\mathbf{F}_1(\mathbf{H})$, der überwiegend aus dem Imaginärteil besteht, liefert dagegen kaum einen Beitrag zum Strukturfaktor der Elementarzelle. Damit lässt sich der geringere Betrag und somit auch der geringere relativistische Effekt auf diese Strukturfaktoren erklären. Um dies darzustellen, wurden in Abbildung 4.4 die Datenpunkte gemäß der angularen Abweichung des Strukturfaktors des einzelnen Moleküls von der imaginären Achse eingefärbt, so

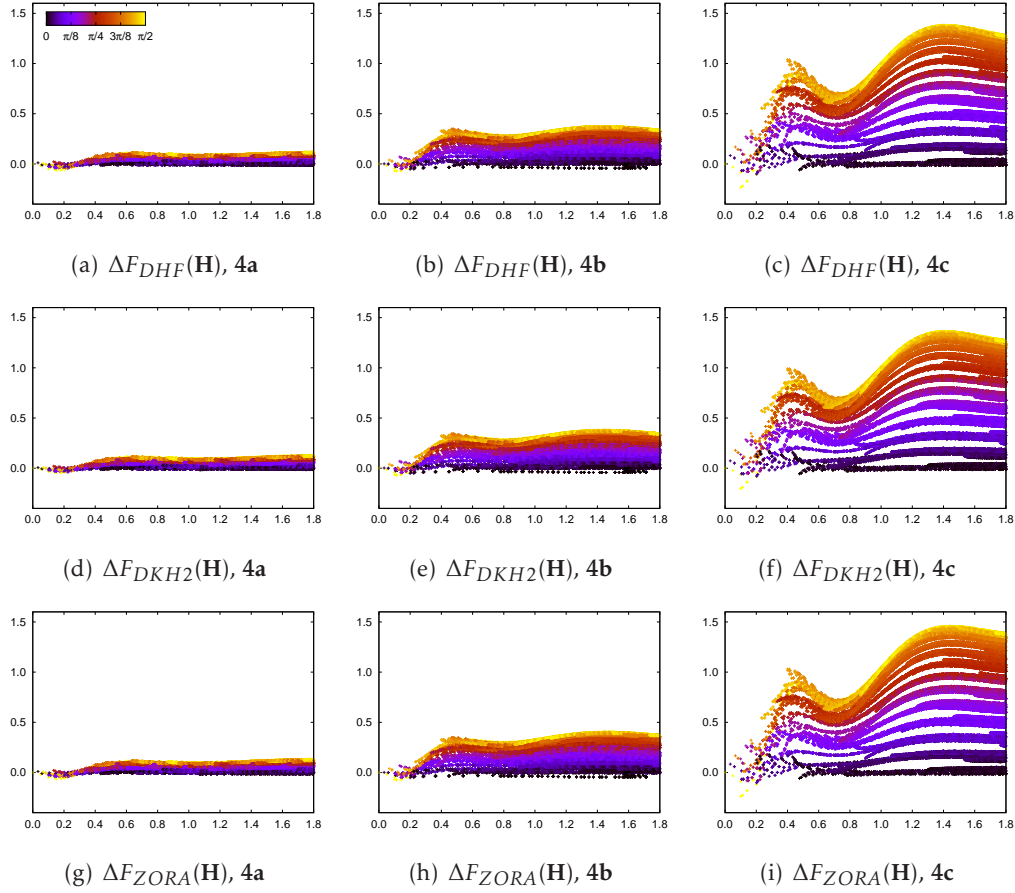


Abbildung 4.4: Absolute Differenz der Strukturfaktoren $\Delta F_{DHF}(\mathbf{H})$, $\Delta F_{DKH2}(\mathbf{H})$ und $\Delta F_{ZORA}(\mathbf{H})$ der Modellsysteme 4a (a,d,g), 4b (b,e,h) und 4c (c,f,i) aufgetragen über der Auflösung $\sin(\theta)/\lambda$ im reziproken Raum in \AA^{-1} . Dabei sind die Daten bezüglich des Betrags des spitzen Winkels zwischen dem Strukturfaktor $F_{1,NR}(\mathbf{H})$ der nicht-relativistischen Rechnung ohne Inversionssymmetrie, d.h. mit nur einem Molekül in der Elementarzelle, und der imaginären Achse eingefärbt (siehe (a) für eine Skala, deren Winkel sich aus dem dem Phasenwinkel $\phi \in [0, 2\pi)$ gemäß $\pi/2 - \phi$, $\phi - \pi/2$, $3\pi/2 - \phi$ bzw. $\phi - 3\pi/2$ für $0 \leq \phi < \pi/2$, $\pi/2 \leq \phi < \pi$, $\pi \leq \phi < 3\pi/2$ bzw. $3\pi/2 \leq \phi < 2\pi$ berechnet).

dass ein vollständig realer/imaginärer Strukturfaktor $F_{1,NR}(\mathbf{H})$ in Abbildung 4.4 gelb/schwarz dargestellt wird. Betrachtet man diejenigen Reflexe, bei denen der Strukturfaktor des einzelnen Moleküls nahezu imaginär ist (schwarz eingefärbt in Abbildung 4.4), so handelt es sich hierbei um die Strukturfaktoren, bei denen der relativistische Effekt kleine Werte auf der absoluten Skala annimmt. Die gelb eingefärbten Strukturfaktoren bestehen im einzelnen Molekül fast ausschließlich aus dem Realteil und besitzen neben hohen Absolutwerten bei der Betrachtung der gesamten Elementarzelle auch hohe absolute relativistische Effekte.

Diese Strukturfaktoren mit niedrigem Betrag spielen auch eine wesentliche Rolle, wenn zu einer besseren Beurteilung der Signifikanz der relativistischen Effekte die relativen Differenz $\Delta F_{DHF}(\mathbf{H})/|F_{NR}(\mathbf{H})|$, $\Delta F_{DKH2}(\mathbf{H})/|F_{NR}(\mathbf{H})|$ und $\Delta F_{ZORA}(\mathbf{H})/|F_{NR}(\mathbf{H})|$ betrachtet wird. Dabei treten relativistische Effekte von bis zu 2000% auf, weshalb in Abbildung 4.5 alle Strukturfaktoren ausgeschlossen werden, deren Phasenwinkel der nicht-relativistischen Strukturfaktoren des einzelnen Moleküls um weniger als 1° von der imaginären Achse abweicht. Dadurch wurden 668 Reflexe ausgeschlossen, was weniger als 1% aller Strukturfaktoren entspricht, und die relative Abweichung beträgt für alle drei Systeme nach dem Filtern weniger als 20%. Bevor die relativistischen Effekte im Detail diskutiert werden, soll zunächst auf die in Abbildung 4.5 vernachlässigten Differenzen am Beispiel des Systems **4c** eingegangen werden.

In einer ersten Näherung lassen sich die Strukturfaktoren mit den extrem hohen relativen relativistischen Effekten als statistische Ausreißer auffassen, aber eine genauere Betrachtung enthüllt einen systematischen Einfluss auf diese Abweichungen. Der höchste Durchschnittswert wird für die Strukturfaktoren (13 -9 19), (13 9 19), (13 -9 -19) und (13 9 -19) beobachtet, für die im Schnitt $\Delta F_{DHF}(\mathbf{H})/|F_{NR}(\mathbf{H})| \approx 2000\%$ gilt. Jeweils zwei dieser Reflexe sind durch eine Spiegelebene in der molekularen *ac*-Ebene miteinander verknüpft, weshalb (13 -9 19) und (13 9 19) bzw. (13 -9 -19) und (13 9 -19) den gleichen $|F_{DHF}(\mathbf{H})|$ -Wert von 0.012 bzw. 0.0136 besitzen. Dies führt zu einem relativen relativistischen Effekt von $\Delta F_{DHF}(\mathbf{H})/|F_{NR}(\mathbf{H})| \approx 2600\%$ für (13 -9 -19) bzw. $\Delta F_{DHF}(\mathbf{H})/|F_{NR}(\mathbf{H})| \approx 1500\%$ für (13 -9 19), wobei insgesamt 58 Reflexe der (*hk*|*l*)-Reihe mit *h* = 13 und |*l*| = 19 relativistische Effekte von 21% und mehr aufweisen. So ergeben sich innerhalb dieser Serie für *k* = 7, 8, 9, 10, 11 die relativen Differenzen $\Delta F_{DHF}(\mathbf{H})/|F_{NR}(\mathbf{H})| \approx 76\%$, 59%, 1600%, 111%, 58%, welche in Abbildung 4.5 nicht dargestellt werden.

Interessanterweise zählen die Reflexe (13 -9 19) und (13 -9 -19) zu denen, auf die eine Beschreibung der Elektronendichte im Rahmen des EHC-Modells einen

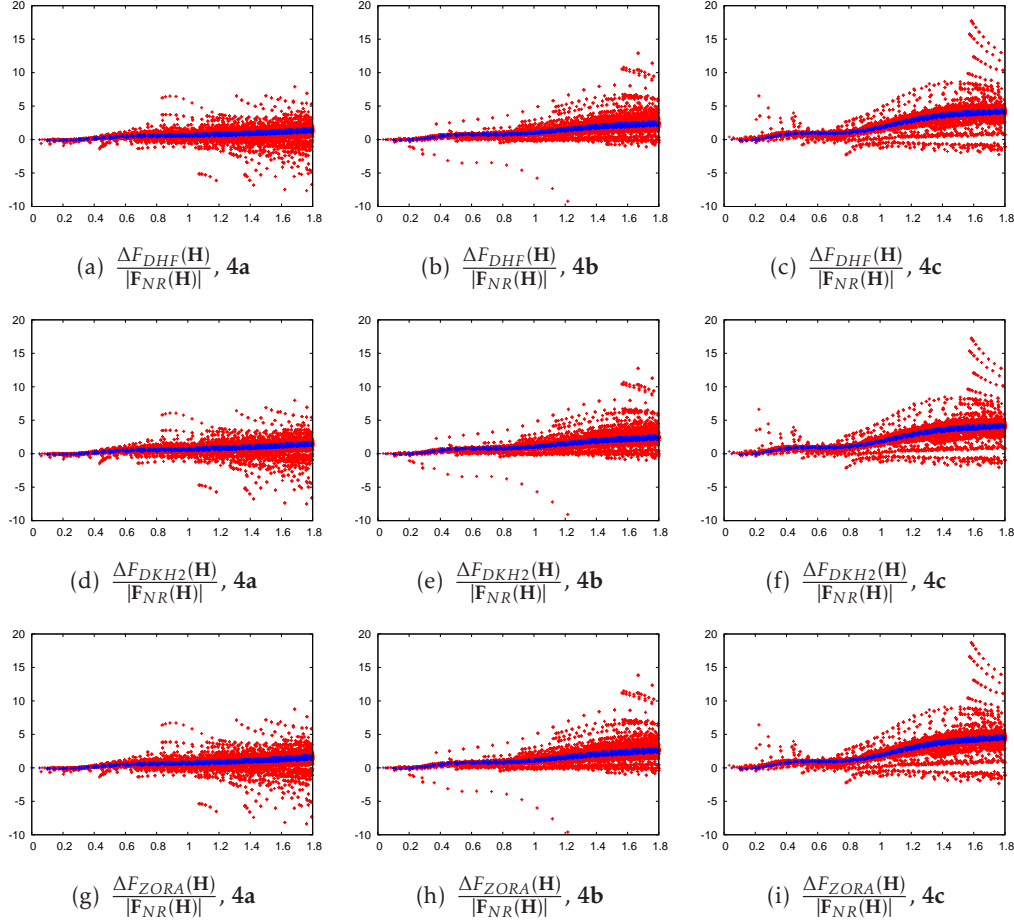


Abbildung 4.5: Relative Differenz der Strukturfaktoren $\Delta F_{DHF}(\mathbf{H})$, $\Delta F_{DKH2}(\mathbf{H})$ und $\Delta F_{ZORA}(\mathbf{H})$ der Modellsysteme 4a (a,d,g), 4b (b,e,h) und 4c (c,f,i) aufgetragen über der Auflösung $\sin(\theta)/\lambda$ im reziproken Raum in \AA^{-1} . Die Differenz der Strukturfaktoren, bei denen der Winkel zwischen dem Strukturfaktor der nicht-relativistischen Rechnung ohne Inversionssymmetrie und der imaginären/reellen Achse kleiner oder gleich 1° ist, wurden vernachlässigt/ in blau dargestellt (übrige Punkte in rot).

großen Einfluss auf die Differenz $(|F_{EHC}(\mathbf{H})| - |F_{IAM}(\mathbf{H})|)/|F_{IAM}(\mathbf{H})|$ besitzt und in diesem Fall etwa 12% beträgt. Auch die anderen Reflexe, die durch die Verwendung des EHC stark beeinflusst werden, befinden sich innerhalb der Serie (13 k 19) und erreichen ihren Maximalwert von 1278% für (13 8 19). Dieser Zusammenhang zwischen dem Einfluss der chemischen Bindung (beschrieben durch das EHC) und den relativistischen Effekten ist eine lohnendes Thema für weitergehende Studien.

Die Verteilung der Elektronendichte innerhalb der Elementarzelle beeinflusst somit entscheidend, welche Reflexe stark von den Abweichungen betroffen sind. Für theoretische Strukturfaktoren spielt es daher auch eine Rolle, wie ein Molekül in der Zelle orientiert ist bzw. welche Elementarzelle verwendet wird. Auch wenn in experimentellen Röntgenbeugungsstudien diese Parameter nicht frei wählbar sind, so werden dennoch einige Reflexe diese starken Abweichungen zeigen. Trotz der festgestellten Systematik handelt es sich bei dem Auftreten der betrachteten Ausreißer um molekülspezifische Größen, die nicht für alle Systeme verallgemeinert werden können. Daher werden die Reflexe mit diesen starken Abweichungen in der folgenden Diskussion vernachlässigt und versucht, einen Trend herauszuarbeiten, der sich auf andere Systeme mit ähnlicher Zusammensetzung übertragen lässt.

Betrachtet man die Differenz $\Delta F_{DHF}(\mathbf{H})/|F_{NR}(\mathbf{H})|$ nach dem Filtern der Ausreißer, wie sie in Abbildung 4.5a-c dargestellt ist, so liegen die Werte im Bereich zwischen -10% und 20%. Dieses um den Ursprung asymmetrische Intervall impliziert bereits, dass es sich bei den relativistischen Effekten um einen systematischen Einfluss auf die Strukturfaktoren handelt. Sie ist aber für **4c** am stärksten ausgeprägt und für **4a** und **4b** ist diese Systematik noch nicht eindeutig sichtbar. Des Weiteren lässt sich die erwartete Zunahme der relativistischen Effekte mit steigender Kernladungszahl des Übergangsmetallatoms nur schwer aus der relativen Differenz aller Strukturfaktoren ablesen. Daher werden im Folgenden die Strukturfaktoren betrachtet, deren Phasenwinkel des einzelnen Moleküls um weniger als 1° von der reellen Achse abweicht. Diese sind in Abbildung 4.5 blau hervorgehoben und stellen in der absoluten Differenz (Abbildung 4.4) die Einhüllende (in gelb dargestellt) dar. An diesen relativen Differenzen kann man einen stufenweisen Anstieg für alle drei Systeme erkennen, der wie in der absoluten Darstellung wiederum mit den beiden äußersten Schalen verknüpft werden kann. Des Weiteren lässt sich hiermit auch zeigen, dass die relativistischen Effekte mit der Kernladungszahl des Metallatoms zunehmen. Die Abweichung bei $\sin(\theta)/\lambda = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ steigt von etwa 1.5% für **4a** über 2.5% für **4b** auf 4% für **4c** an, wobei speziell der letzte Wert gut mit der

Größe der relativen relativistischen Effekte auf den Atomformfaktor des Pt-Atoms übereinstimmt (siehe Abbildung 4.3b).

Wenn man diese Ergebnisse mit denen von $\Delta F_{DKH2}(\mathbf{H})/|F_{NR}(\mathbf{H})|$ und $\Delta F_{ZORA}(\mathbf{H})/|F_{NR}(\mathbf{H})|$ vergleicht (siehe Abbildung 4.5), so zeigen die relativen Differenzen einen ähnlichen Verlauf wie für die DHF-Rechnung. Die maximale Abweichung der quasi-relativistischen Hamilton-Operatoren gegenüber der vierkomponentigen Referenz beträgt weniger als 2.5%, was wiederum belegt, dass die relativistischen Effekte auf Strukturfaktoren gut mit den quasi-relativistischen Hamilton-Operatoren zu beschreiben sind.

Die bisherigen Ergebnisse lassen sich quantitativ auswerten, wenn man den kristallographischen R_1 -Wert für N Strukturfaktoren nach

$$R_1 = \frac{\sum_N \|F_{DHF/DKH2/ZORA}(\mathbf{H}) - F_{NR}(\mathbf{H})\|}{\sum_N |F_{NR}(\mathbf{H})|} = \frac{\sum_N |\Delta F_{DHF/DKH2/ZORA}(\mathbf{H})|}{\sum_N |F_{NR}(\mathbf{H})|} \quad (4.2)$$

berechnet. Für die Differenz $\Delta F_{DHF}(\mathbf{H})$ ergeben sich die Werte $R_1 = 0.81\%$, 1.51% und 2.78% entlang der Serie **4a**, **4b**, **4c**, was die Zunahme der relativistischen Effekte auf die Strukturfaktoren entlang dieser Reihe belegt. Des Weiteren bestätigen die R_1 -Werte ganz gut die Stärke der relativistischen Effekte, wie sie aus Abbildung 4.5 bei $\sin(\theta)/\lambda = 1.8\text{\AA}^{-1}$ abgeschätzt wurden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die relativen relativistischen Effekte auf einzelne Strukturfaktoren mehr als 2000% betragen können. Da dies aber nur einzelne Reflexe betrifft, die dazu einen geringen Absolutwert besitzen, ist die Betrachtung dieser Abweichungen nicht repräsentativ. Die relativistischen Effekte der betrachteten Systeme liegen für die meisten Reflexe bei weniger als 20% und diese werden durch die quasi-relativistischen Hamilton-Operatoren ebenfalls beschrieben. Eine quantitative Analyse über den R_1 -Wert oder die spezielle Betrachtung der Strukturfaktoren mit hohem Absolutwert enthüllt außerdem die Zunahme der relativistischen Effekte, wenn die Kernladungszahl des *TM*-Atoms zunimmt.

Diese Ergebnisse sollten sich mit den relativistischen Effekten auf die Elektronendichte der Systeme vergleichen lassen, da diese mit den Strukturfaktoren über die Fourier-Transformation verknüpft ist. Der relativistische Effekt auf die Elektronendichte am *TM*-C-BCP wurde zu 0, 1.3 bzw. 6% für **4a**, **4b** bzw. **4c** bestimmt, [67, 113] was von der Größenordnung her mit dem R_1 -Wert von 0.81, 1.15 bzw. 2.78% übereinstimmt. Allerdings handelt es sich bei einem BCP um eine lokale Größe, die noch dazu im Wesentlichen von der Valenzelektronendichte abhängt. In den Strukturfaktor geht dagegen die Gesamtelektronendichte, also die Beiträ-

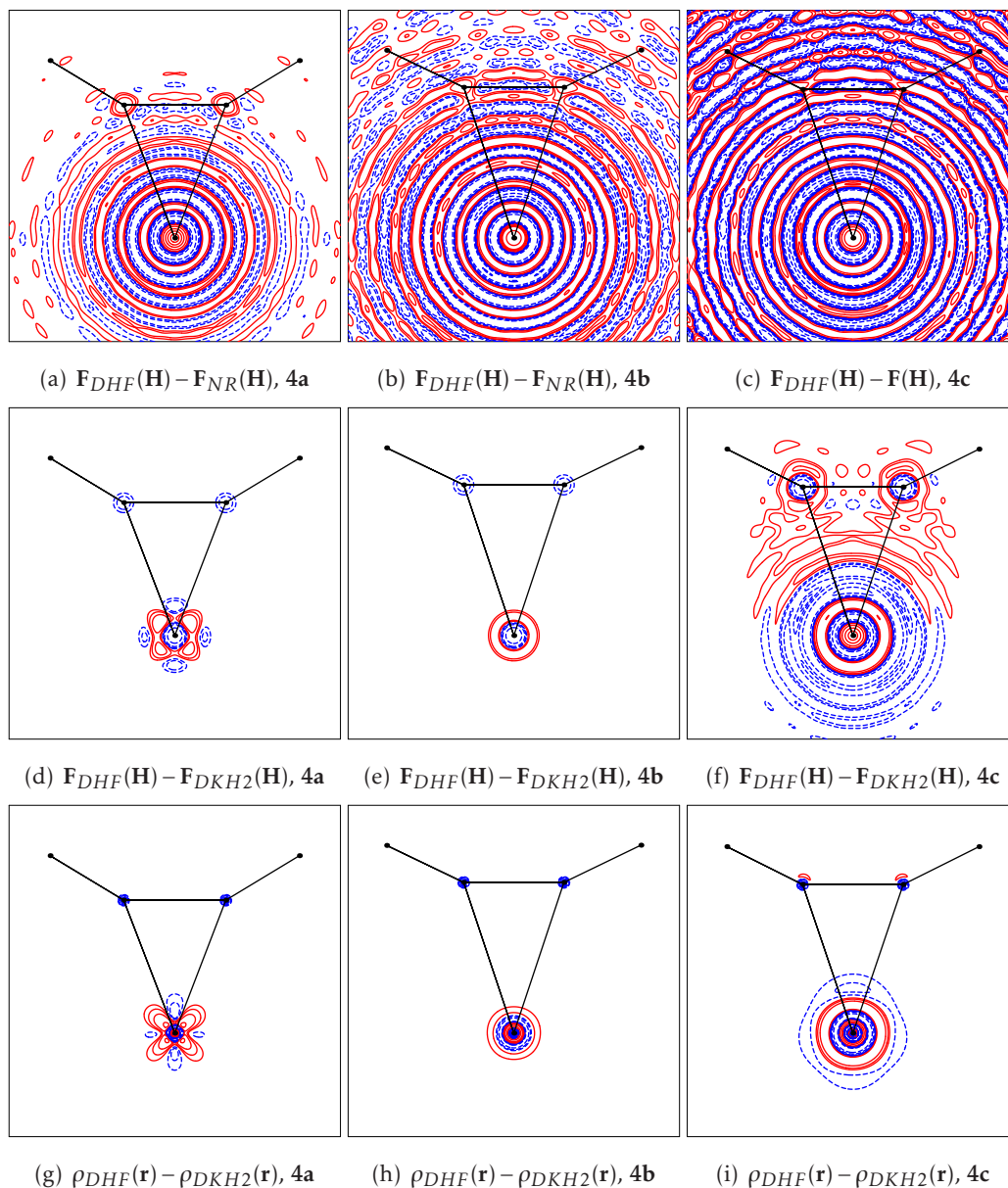


Abbildung 4.6: Die Fourier-Transformation der Strukturfaktoren (in der komplexen Zahlenebene) in den Realraum der Differenz $F_{DHF}(\mathbf{H}) - F_{NR}(\mathbf{H})$ für die Verbindungen **4a** (a), **4b** (b), **4c** (c) ist von Abbrucheffekten dominiert und eignet sich daher nicht zur Lokalisation der relativistischen Effekte aus Strukturfaktoren im Realraum. Die gute Übereinstimmung der Fourier-Transformation der Differenz $F_{DHF}(\mathbf{H}) - F_{DKH}(\mathbf{H})$ (d-f) mit der Differenz der Elektronendichte $\rho_{DHF}(\mathbf{r}) - \rho_{DKH2}(\mathbf{r})$ (g-i) zeigt, dass der Großteil der relativistischen Effekte durch die Verwendung eines quasi-relativistischen Hamilton-Operators wie DKH2 beschrieben werden kann. Konturwerte bei $\pm 2, 4, 8 \cdot 10^n \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ($n = -2, -1, 0, 1, 2, 3$), positive Werte rot und durchgezogen bzw. negative Konturwerte blau gestrichelt.

ge aller Orbitale, ein, weshalb die relativistischen Effekte auf die Strukturfaktoren durch eine Fourier-Synthese der Differenz $\mathbf{F}_{DHF}(\mathbf{H}) - \mathbf{F}_{NR}(\mathbf{H})$ im Realraum lokalisiert werden. Allerdings zeigt die entsprechende Differenzfourierkarte (Abbildung 4.6a-c) eine wellenförmige Struktur um das *TM*-Atom, die durch Abbrucheffekte der Fourier-Transformation hervorgerufen wird. Diese entstehen, wenn man einen begrenzten Satz an Strukturfaktoren in den Realraum transformiert. Durch den Abbruch bei einer begrenzten Auflösung ist das notwendige Kriterium für die Konvergenz der Summe, nämlich das ihre einzelnen Glieder für hohe Auflösungen sich null annähern, noch nicht erfüllt. Üblicherweise erfüllt eine Differenz von Strukturfaktoren dieses Kriterium und liefert glatte Differenzfourierkarten, aber durch die Zunahme der relativistischen Effekte bei hohen Auflösungen ist dies nicht der Fall. Somit ist die Darstellung der relativistischen Effekte in einer Differenzfourierkarte nicht geeignet, zumal sich in dieser Darstellung noch nicht einmal die Position der leichten Atome feststellen lässt.

Um die Abbrucheffekte zu vermeiden, wird die Fourier-Synthese der Differenz $\mathbf{F}_{DHF}(\mathbf{H}) - \mathbf{F}_{DKH2}(\mathbf{H})$ betrachtet. Diese Karte (Abbildung 4.6d-f) zeigt nun nicht mehr die relativistischen Effekte, sondern enthüllt, inwieweit ein quasi-relativistischer Hamilton-Operator die Ergebnisse einer vierkomponentigen Rechnung reproduzieren kann. Da beide quasi-relativistischen Hamilton-Operatoren bislang vergleichbare Ergebnisse geliefert haben, wird die Studie beispielhaft mit DKH2 durchgeführt. Dass die Differenzfourierkarten von $\mathbf{F}_{DHF}(\mathbf{H}) - \mathbf{F}_{DKH2}(\mathbf{H})$ nicht von starken Abbrucheffekten betroffen sind, bestätigt den bisherigen Schluss, dass der DKH2-Hamilton-Operator die relativistischen Effekte akkurat beschreiben kann. Da sich im Bereich der chemischen Bindung, also im Bereich des *TM*-C-BCPs kein Unterschied zeigt, belegt dies, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von [113], den vernachlässigbaren Einfluss der relativistischen Effekte auf die Elektronendichte des BCPs in **4a**. Des Weiteren zeigt sich durch den Vergleich der Differenzfourierkarte mit der entsprechenden Differenzelektronendichte $\rho_{DHF}(\mathbf{r}) - \rho_{DKH2}(\mathbf{r})$ ein interessantes, nicht radial-symmetrisches Phänomen um das Ni-Atom. Dieser Unterschied deutet daauf hin, dass die relativistischen Effekte auf die Ladungskonzentrationen der Valenzschale [62, 78, 79] nicht vollständig von dem DKH2-Hamilton-Operator beschrieben werden können. Außerdem ist der Effekt der endlichen Auflösung im reziproken Raum sichtbar, da in der Differenzelektronendichte eine Struktur nahe der Atomposition des Nickels auftritt, dieses aber nicht in der Differenzfourierkarte aufgelöst werden kann. Für die schwereren Homologe der Serie zeigt sich dagegen auf das jeweilige Atom bezogen

eine sphärisch-symmetrische Abweichung, lediglich in der Differenzfourierkarte von **4c** zeigen sich von null verschiedene Konturen im Bereich des Pt-C-BCPs (siehe Abbildung 4.6f). Da diese in der Differenzelektronendichte nicht auftreten, ist die Ursache dafür nicht eine schlechte Leistung des DKH2-Hamilton-Operators bei der Beschreibung von relativistischen Effekten, sondern sie ist in dem Auftreten von Fourier-Artefakten zu suchen. Diese Effekte sind aber deutlich geringer als bei der Betrachtung der relativistischen Effekte, weshalb die entsprechende Differenzfourierkarte weiterhin interpretiert werden kann.

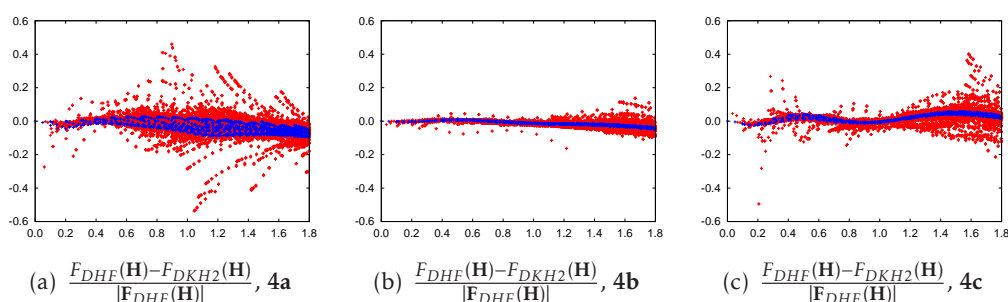


Abbildung 4.7: Die relative Differenz der Strukturfaktoren $\frac{F_{DHF}(\mathbf{H}) - F_{DKH2}(\mathbf{H})}{|F_{DHF}(\mathbf{H})|}$ zwischen dem voll- und einem quasi-relativistischen Hamilton-Operator zeigt in den Modellsystemen **4a** (a), **4b** (b) und **4c** (c) eine geringere Abweichung als der entsprechende relativistische Effekt (siehe Abbildung 4.5). Die Strukturfaktoren, die in der $P1$ -Struktur um weniger als 1° von der Realachse/Imaginärachse abweichen und damit nach der Überlagerung mit dem zweiten Molekül eine hohen/niedrigen Betrag aufweisen, wurden blau eingefärbt/ vernachlässigt.

Die Übereinstimmung bzw. die Abweichung zwischen den Strukturfaktoren der DHF- und DKH2-Rechnung lässt sich auch an der relativen Differenz $(|F_{DHF}(\mathbf{H})| - |F_{DKH2}(\mathbf{H})|) / |F_{DHF}(\mathbf{H})|$ ablesen, die in Abbildung 4.7 dargestellt ist. Die nach dem Filtern größte relative Abweichung beträgt in etwa 2.5% und ist damit um eine Größenordnung geringer als die relativistischen Effekte selbst. Betrachtet man den relativistischen Effekt auf die Strukturfaktoren mit großem Betrag (blau dargestellt), so zeigen diese keine stark ausgeprägte systematische Abweichung. Während bei **4a**, **4b** wenn überhaupt eine leichte Überschätzung der relativistischen Effekte vorliegt, schwankt die Abweichung bei **4c** um den Wert von null. Diese gute Übereinstimmung kann auch an dem R_1 -Wert von 0.04, 0.02 und 0.03% für **4a**, **4b** und **4c** abgelesen werden. Da die R_1 -Werte fast null sind und sich nicht systematisch mit der Kernladungszahl des TM -Atoms ändern, hebt dieses Ergebnis

wiederum die gute Übereinstimmung von DKH2 mit DHF hervor.

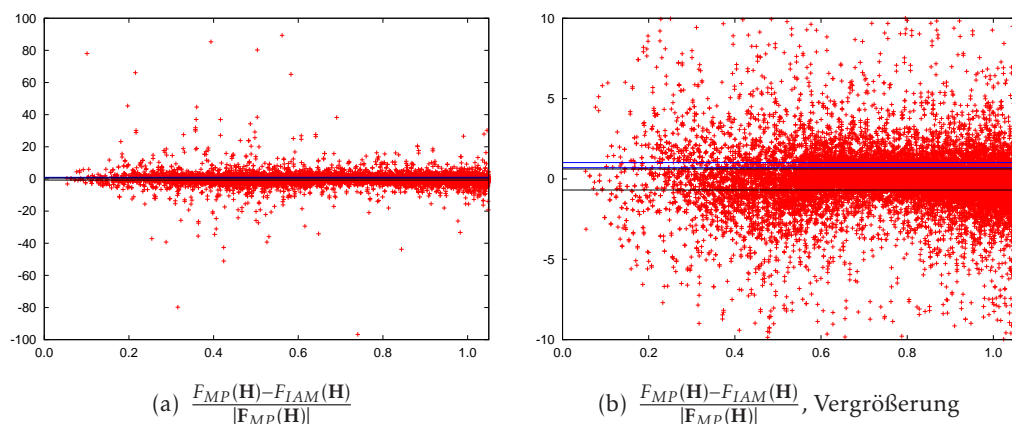


Abbildung 4.8: Relative Differenz der Strukturfaktoren $\frac{F_{MP}(\mathbf{H}) - F_{IAM}(\mathbf{H})}{|F_{MP}(\mathbf{H})|}$ von **9** zeigt, dass der Einfluss der relativistischen Effekte auf die Strukturfaktoren eine ähnliche Größenordnung wie die chemischen Bindung besitzt. Die entsprechenden Quartilen Q_1 und Q_3 , d.h. die Grenze, in der 50% der Werte liegen, wurden als schwarze Linien angegeben, während die entsprechenden Werte der relativistischen Effekte für **4b** bis $\sin(\theta)/\lambda < 1.1 \text{ \AA}^{-1}$ bestimmt und als blaue Linien dargestellt werden.

Abschließend soll noch geklärt werden, ob die bislang diskutierten Effekte eine Relevanz für experimentelle Ladungsdichtestudien besitzen. Diese Frage wird an Hand der Ergebnisse des Systems $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_3)_4]$ (**9**) diskutiert, indem man den Effekt der chemischen Bindung auf die Strukturfaktoren abschätzt. Dazu wird die relative Differenz $(F_{MP}(\mathbf{H}) - F_{IAM}(\mathbf{H})) / |F_{MP}(\mathbf{H})|$ (siehe Abbildung 4.8) betrachtet, die Abweichungen von bis zu 100% auf die Strukturfaktoren zeigt. Diese Effekte ruft die chemische Bindung, die mit einem HC-Modell beschrieben wird, hervor. Allerdings liegen 19967 von 22357 Reflexen in einem Bereich von $\pm 2.5\%$. Dabei sind die Werte um die Null verteilt, was man auch an dem Wert der Quartilen Q_1 bei -0.69% und Q_3 bei 0.62% ablesen kann, zwischen denen sich 50% der Werte befinden. Vergleicht man dieses Intervall mit dem entsprechenden für die relativistischen Effekte von **4b** bis $\sin(\theta)/\lambda < 1.1 \text{ \AA}^{-1}$, so befindet sich Q_1 und Q_3 bei 0.70% und 1.05% . Neben dem systematischen Einfluss der Kontraktion der Elektronendichte im Realraum zeigt sich, dass der relativistische Effekt auf die Strukturfaktoren mindestens genauso signifikant ist wie der der chemischen Bindung.

Dies wird wiederum durch die Betrachtung der R_1 -Werte bestätigt, welche in

dem relevanten Auflösungsbereich ($\sin(\theta)/\lambda < 1.1 \text{ \AA}^{-1}$) 0.47%, 0.80% und 1.27% für **4a**, **4b** und **4c** betragen. Speziell der Wert für **4b** ist vergleichbar mit dem Effekt der chemischen Bindung, der in **9** zu 0.86% berechnet wird. Dadurch ist eine akkurate Berücksichtigung der relativistischen Effekte notwendig, um die Elektronendichteverteilung aus gemessenen Strukturfaktoren zu extrahieren.

Da die Fehler der quasi-relativistischen Hamilton-Operatoren um eine Größenordnung geringer sind als der relativistische Effekt, spielen sie allerdings zunächst eine untergeordnete Rolle. Speziell bei Auflösungen über 1.4 \AA^{-1} zeigen sich die größten Abweichungen der quasi-relativistischen Hamilton-Operatoren, also bei subatomarer Auflösung. Für die Rekonstruktion der Elektronendichte der inneren Schalen im Rahmen eines EHC-Modells könnten die Abweichungen dagegen zu Fehlern führen, was zu nicht mehr interpretierbaren MP-Parametern oder sogar einer ungenauen Elektronendichteverteilung führen kann.

Eine Beurteilung, ob die Verwendung von quasi-relativistischen atomaren Datenbanken die Genauigkeit experimenteller Studien negativ beeinflusst, führt aber über den Rahmen dieser Arbeit hinaus. Die deutlich stärker ausgeprägten relativistischen Effekte selbst sollten auf jeden Fall in experimentellen Strukturfaktoren enthalten sein, weshalb im folgenden Abschnitt ein Verfahren vorgestellt wird, wie man diese Effekte aus Strukturfaktoren extrahieren kann. Dies stellt zudem eine Anwendung des EHC-Modells dar, mit dem aus experimentellen Daten Informationen über Übergangsmetallverbindungen zugänglich gemacht werden, die mittels eines IAM oder HC-Modells nicht bestimmt werden können.

4.2 Relativistische Effekte aus Strukturfaktoren

Wie in Abschnitt 3 gezeigt wurde, lässt sich die Elektronendichteverteilung der inneren Schalen von Übergangsmetallverbindungen mit dem EHC-Modell adäquat beschreiben, wenn Strukturfaktoren bei ausreichend hoher Auflösung bestimmt worden sind. Mit steigender Auflösung spielen aber, wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, die relativistischen Effekte auf die Strukturfaktoren eine immer größere Rolle, die hauptsächlich durch die skalar-relativistische Kontraktion [421] hervorgerufen werden. Im Folgenden wird das EHC-Modell angewandt, um diesen Effekt aus den Strukturfaktordaten zu extrahieren. Damit soll gezeigt werden, dass ein EHC-Modell genug Flexibilität besitzt, um physikalische Effekte wie im Rahmen der Relativitätstheorie zu beschreiben und experimentell zugänglich zu machen.

Eine zentrale Fragestellung bei der Untersuchung von relativistischen Effekten stellt wie bereits oben angedeutet die Definition einer nicht-relativistischen Referenz dar, gegen die man die relativistischen Effekte als Abweichung der entsprechenden Erwartungswerte vergleicht. In der Quantenchemie ist diese NR-Referenz allerdings nur in der Theorie zugänglich, weshalb relativistische Effekte zumeist im Rahmen von theoretischen Studien behandelt wurden (z.B. in [261, 418, 421, 424–428]). Durch die enge Verzahnung zwischen Theorie und Experiment bei der Rekonstruktion der Elektronendichte aus Strukturfaktoren [70, 127], sollte es aber möglich sein, die relativistische Kontraktion der einzelnen elektronischen Schalen basierend auf experimentellen Daten abzuschätzen.

Die Basis für die Bestimmung der relativistischen Effekte bildet das EHC-Modell, das in Gleichung 3.2 in Abschnitt 3.2 beschrieben ist. Jedes Pseudoatom, welches für die Beschreibung einer bestimmten elektronischen Schale verwendet wird, besitzt einen radialen Skalierungsparameter κ . Mit diesem kann die Expansion bzw. Kontraktion einer Schale durch die Bildung einer chemischen Bindung beschrieben werden, wobei sich dieser Effekt auf ein freies Atom bezieht, dessen LCAO in einer Datenbank zur Verfügung gestellt wird. Für schwere Elemente wird in der Regel die VM-Datenbank [236] verwendet, die auf einer quasi-relativistischen DFT-Rechnung beruht. Verwendet man an Stelle einer quasi-relativistischen atomaren Wellenfunktion, so beschreibt der κ -Parameter nach der Anpassung des Modells an die berechneten oder gemessenen Strukturfaktoren die relativistischen Effekte. Allerdings können neben den relativistischen Effekten noch weitere Effekte auftreten, die durch den κ -Parameter kompensiert werden. Neben systematischen Fehlern im Experiment können die begrenzte Auflösung, Fehler durch den verwendeten Hamilton-Operator (quasi-relativistische Beschreibung bzw. Probleme der DFT) oder die Kontraktion durch die chemische Bindung den Wert von κ beeinflussen.

Speziell für die Schalen mit kleiner Hauptquantenzahl n ist der relativistische Effekt am größten und dominiert daher den Wert des κ -Parameters. Aber auch für die Valenzschalen sollte es möglich sein, die relativistische Kontraktion von weiteren Effekten wie der chemischen Bindung zu trennen, indem man die Verfeinerung mit einer nicht- und einer (quasi-) relativistischen atomaren Wellenfunktion in der Datenbank durchführt. In beiden Fällen beeinflusst die chemische Bindung den Wert des κ -Parameters, während nur im ersten die relativistische Kontraktion einbezogen wird. Daher kann folgendes Verfahren verwendet werden, um die relativistischen Effekte aus Strukturfaktoren zu bestimmen:

1. Als Ausgangspunkt wird ein EHC-Modell verfeinert, wobei eine (quasi-) relativistische atomare Wellenfunktion verwendet wird, die in der Regel in einer Datenbank hinterlegt ist. Der entsprechende Parameter $\kappa_{n,REL}$ der n -ten Schale, für die die relativistischen Effekte bestimmt werden sollen, wird ebenfalls an die Daten angepasst.
2. Die Datenbank wird durch eine nicht-relativistische ersetzt und der Parameter $\kappa_{n,NR}$ wird bestimmt, wobei alle anderen Parameter unverändert bleiben.
3. Die skalar-relativistische Kontraktion

$$\Delta r_{n,e} = \left[\frac{\kappa_{n,NR}}{\kappa_{n,REL}} - 1 \right] \cdot 100(\%) \quad (4.3)$$

wird aus den beiden κ -Parametern berechnet, die beide im gleichen Maß die oben diskutierten Fehler enthalten, wodurch sich deren Effekte gegenseitig kompensieren.

Die so bestimmten Werte $\Delta r_{n,e}$ lassen sich mit den Ergebnissen aus atomaren Rechnungen vergleichen, bei denen das äußerste Maximum von $D(r)$ [429] sowohl für eine NR als auch eine REL Rechnung bestimmt werden kann. Die relative relativistische Kontraktion

$$\Delta r_{n,c} = \frac{r_{n,NR} - r_{n,REL}}{r_{n,REL}} \cdot 100\% \quad (4.4)$$

lässt sich aus der Position der Maxima $r_{n,NR/REL}$ der n -ten Schale berechnen.

Da die Deformation der Valenzdichte während der Verfeinerung des entsprechenden κ_n -Parameters als konstant angesehen wird, scheint es eine sinnvolle Vereinfachung darzustellen, von einem Modell unabhängiger Atome, also dem IAM, zu starten. Der Einfluss der chemischen Bindung auf die Strukturfaktoren wird also nicht explizit berücksichtigt, sondern lediglich der jeweilige $\kappa_{n,REL}$ -Parameter im ersten Schritt des obigen Verfahrens bestimmt. Für beide Modelle wird nun untersucht, ob sich der Wert Δr_n aus den κ_n -Parametern bestimmen lässt. Dies wird zunächst an dem Modellsystem **4c** gezeigt, für das Strukturfaktoren bis $\sin(\theta)/\lambda < 1.8\text{\AA}^{-1}$ berechnet wurden. Details zu dem als Startwert verwendeten EHC-Modells befinden sich in [415].

Bestimmt man die Skalierungsparameter κ_n für das Pt-Atom in **4c**, lassen sich die relativistischen Kontraktionen nach Gleichung 4.3 bestimmen (siehe Tabelle 4.1). Durch die begrenzte Auflösung im reziproken Raum ist eine stabile Verfeinerung des κ_1 -Parameters nicht möglich, weshalb $\Delta r_{n,e}$ nur für die Schalen $n = 2$ bis 4 berechnet wird. Da der Atomformfaktor des Pt-Atoms in dem betrachteten

Tabelle 4.1: Werte von κ_n und die entsprechende relativistische Kontraktion $\Delta r_{n,e}$ nach Gleichung 4.3 der Schale mit Hauptquantenzahl n des Pt-Atoms aus dem EHC/IAM-Modell, das an berechnete Strukturfaktoren des molekularen Modellsystems **4c** angepasst wurde.

κ_n	Modell	$\kappa_{n,REL}$	$\kappa_{n,NR}$	$\Delta r_{n,e}$	$\Delta r_{n,c}$
κ_2	EHC	0.999900(40)	1.089228(44)	8.93	9.87
	IAM	0.998462(176)	1.087656(192)	8.93	
κ_3	EHC	0.999956(4)	1.036624(5)	3.67	4.62
	IAM	0.999953(19)	1.036621(20)	3.67	
κ_2/κ_3	EHC	1.016799(302)/	1.114216(331)/	9.58/	
		0.998186(31)	1.034147(32)	3.60	
	IAM	instabil	1.032991(1251)	–	
			1.042894(152)		
κ_4	EHC	0.999863(4)	1.010486(13)	1.06	2.49
	IAM	1.001297(18)	1.011946(21)	1.06	

Auflösungsbereich nahezu konstant verläuft (siehe Abbildung 4.2), kann man eine Quantifizierung der Kontraktion auch erst bei höheren Auflösungen erwarten.

Bereits für die Schale mit $n = 2$ konvergieren die Verfeinerungen innerhalb von 10 Zyklen in ein Minimum und der Parameter verändert sich zuletzt um weniger als 10^{-10} Standardabweichungen. Sowohl die geringe Zahl der Zyklen als auch die kleine Änderung des Parameters deuten bereits darauf hin, dass die vorgeschlagene Methode robust genug ist, um die relativistischen Effekte verlässlich aus den Strukturfaktoren zu extrahieren und zu quantifizieren. So zeigt sich für die $n = 2$ Schale bei der Verwendung des EHC-Modells ein Wert von $\kappa_{2,REL} = 0.999900(40)$, der sich nur geringfügig von dem Startwert von eins unterscheidet. Die Wahl des Hamilton-Operators für die Berechnung der Datenbank spielt somit nur eine kleine Rolle bzw. sie kompensiert sich mit der begrenzten Auflösung. Der Wert von $\kappa_{2,NR} = 1.089228(44)$ beschreibt eine deutliche Kontraktion der Schale mit $n = 2$, wenn eine nicht-relativistische Datenbank verwendet wird. Diese führt nach Gleichung 4.3 zu einer Kontraktion $\Delta r_{2,e} = 8.93\%$, welche unter Berücksichtigung der begrenzten Auflösung bereits gut mit dem Referenzwert $\Delta r_{2,c} = 9.87\%$ übereinstimmt. Für die Schalen mit $n = 3, 4$ lassen sich analog dazu die Kontraktionen $\Delta r_{3,e} = 3.67\%$ und $\Delta r_{4,e} = 1.06\%$ bestimmen, die wiederum die Referenzwerte aus $D(r)$ von $\Delta r_{3,c} = 4.62\%$ und $\Delta r_{4,c} = 2.46\%$ bestätigen. Des Weiteren zeigt sich, dass

die aus dem IAM bestimmten Kontraktionen $\Delta r_{n,e}$ in der angegebenen Genauigkeit identisch mit denen aus dem EHC sind. Die relativistische Kontraktion der fünften Schale wurde nicht bestimmt, da deren Elektronendichte durch die Bindungsbildung im Vergleich zum freien Atom am stärksten deformiert ist. Schließlich zeigt sich eine systematische Unterschätzung der relativistischen Kontraktion, auf deren Zusammenhang mit der begrenzten Datenauflösung noch genauer eingegangen wird. Allerdings lassen sich die qualitativen Trends, z.B. das die relativistische Kontraktion mit steigender Hauptquantenzahl abnimmt, reproduzieren, was die Verlässlichkeit der Methode verdeutlicht.

Bei dem bisherigen Vorgehen wurde nur jeweils ein κ_n -Parameter verfeinert, was Korrelationen zwischen den einzelnen Parametern ausschließt. Es wurde aber auch überprüft, ob eine gleichzeitige Verfeinerung der Parameter, in diesem Falle κ_2 und κ_3 möglich ist. Startet man von dem EHC-Modell, so ergeben sich bei gleichzeitiger Anpassung von κ_2 und κ_3 die relativistischen Kontraktionen $\Delta r_{2,c} = 9.58\%$ und $\Delta r_{3,c} = 3.60\%$. Diese stimmen gut mit den Referenzwerten überein, allerdings weisen die κ_n -Werte einen um eine Größenordnung angestiegenen Fehler auf im Vergleich zu einer einzelnen Bestimmung der beiden Parameter. Die Kontraktion lässt sich nicht aus dem IAM bestimmen, da die Verfeinerung der $\kappa_{n,REL}$ -Werte nicht stabil konvergiert. Um die Methode so stabil wie möglich zu halten, ist somit die Verfeinerung von jeweils einem Parameter zu bevorzugen.

Nun soll das Verfahren zur Bestimmung von relativistischen Effekten auf gemessene Strukturfaktoren angewandt werden, und zwar zunächst für das Co-Atom in Sc_3CoC_4 , für das ein HC-Modell als Startpunkt vorliegt. [68] Die Informationen über relativistische Effekte sind bereits in den Strukturfaktoren mit $\sin(\theta)/\lambda < 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ enthalten, da die Verfeinerungen der κ_n -Werte innerhalb von 15 Zyklen auf weniger als 10^{-10} Standardabweichungen konvergieren. Die Verfeinerung von κ_2 und κ_3 , die jeweils die Strukturfaktoren der s - und p -Orbitale beschreiben, ermöglicht die experimentelle Bestimmung der Kontraktionen $\Delta r_{n,e}$ für die zweite und dritte Schale. Die Werte $\Delta r_{2,e} = 0.80\%$ und $\Delta r_{3,e} = 0.70\%$ (siehe Tabelle 4.2) bestätigen die Referenzwerte von 1.17% und 0.89%, welche erneut systematisch unterschätzt werden. Die bessere Übereinstimmung von $\Delta r_{3,e}$ deutet erneut darauf hin, dass die begrenzte Auflösung einen Einfluss auf die Ergebnisse besitzt. Auch für experimentelle Daten kann ein IAM als Startpunkt für die Bestimmung der relativistischen Effekte dienen, da wie im Fall theoretischer Strukturfaktoren identische Werte für beide Modelle bestimmt werden (siehe Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Werte von κ_n und die entsprechende relativistische Kontraktion $\Delta r_{n,e}$ nach Gleichung 4.3 der Schale mit Hauptquantenzahl n des Co- bzw. Ce-Atoms aus dem EHC/IAM-Modell, das an gemessene Strukturfaktoren bei unterschiedlicher Datenauflösung $\sin(\theta)/\lambda$ (in \AA^{-1}) angepasst wurde.

Verbindung	$\sin(\theta)/\lambda$	κ_n	$\kappa_{n,REL}$	$\kappa_{n,NR}$	$\Delta r_{n,e}$	$\Delta r_{n,c}$
EHC						
Sc_3CoC_4 [68]	1.39	κ_2	0.996(1)	1.004(1)	0.80	1.17
		κ_3	0.996(2)	1.003(2)	0.70	0.89
IAM						
Sc_3CoC_4 [68]	1.39	κ_2	0.995(1)	1.003(1)	0.80	1.17
		κ_3	0.990(2)	0.997(2)	0.70	0.89
CeB_6 [430]	1.36	κ_2	0.890(7)	0.930(7)	4.49	5.39
		κ_3	0.988(1)	1.005(1)	1.72	2.61
CeNi_9Ga_4 [431]	1.36	κ_2	1.023(15)	1.070(16)	4.59	5.39
		κ_3	0.999(1)	1.015(1)	1.60	2.61
CeNi_9Ge_4 [431]	1.27	κ_2	0.996(30)	1.009(32)	4.45	5.39
		κ_3	0.997(3)	1.014(3)	1.71	2.61

Nach der Demonstration, dass die relativistische Kontraktion aus experimentellen Daten bestimmt werden kann, soll nun überprüft werden, inwieweit die Ergebnisse für das gleiche Atom in unterschiedlichen Verbindungen reproduzierbar sind. Dafür wird die relativistische Kontraktion der Schalen mit $n = 2$ und 3 des Ce-Atoms in den Verbindungen CeB_6 [430], CeNi_9Ga_4 [431] und CeNi_9Ge_4 [431] bestimmt, die in allen drei Fällen vergleichbare Werte liefern sollte, wenn durch die vorgestellte Methode in der Tat nur relativistische Effekte beschrieben werden. Die Messung des CeB_6 wurde bei $T = 100\text{K}$ auf einem anderen Diffraktometer durchgeführt als die Datensammlung der beiden anderen Verbindungen bei Raumtemperatur. Auch die sonstige Messstrategie und das Verfahren der Datenreduktion unterscheiden sich zwischen den Datensätzen. Dennoch stimmen die relativistischen Kontraktionen $\Delta r_{2,e} = 4.49\%/4.59\%/4.45\%$ und $\Delta r_{3,e} = 1.72\%/1.60\%/1.71\%$ für $\text{CeB}_6/\text{CeNi}_9\text{Ga}_4/\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$ exzellent untereinander überein und die dadurch bestätigte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erlaubt die Anwendung der vorgeschlagenen Methode zur experimentellen Bestimmung der skalar-relativistischen Kontraktionseffekte.

Die Ergebnisse für die Cer-Verbindungen unterschätzen wiederum systematisch

die relativistische Kontraktion gegenüber dem Theoriewert, was bereits für das Co- und das Pt-Atom beobachtet wurde. Bevor der Grund für diese Abweichung näher betrachtet wird, sollte man sich ins Gedächtnis rufen, welche kleine Absolutwerte der Kontraktion diskutiert werden. Die absolute Änderung

$$\Delta r_{n,c}^{abs} = r_{n,NR} - r_{n,REL} \quad (4.5)$$

beschreibt den Unterschied zwischen dem äußersten Maximum in $D(r)$ der nicht-relativistischen bzw. relativistischen Rechnung und kann aus der relativen Differenz nach Formel 4.4 durch die Multiplikation mit $r_{n,REL}$ bestimmt werden. Analog dazu kann aus der relativen Kontraktion $\Delta r_{n,e}$ die absolute Änderung

$$\Delta r_{n,e}^{abs} = r_{n,REL} * \Delta r_{n,e} \quad (4.6)$$

berechnet werden, wenn der Wert von $r_{n,REL}$ aus einer atomaren Rechnung bekannt ist. Für das Ce-Atom ergibt sich aus einer atomaren Rechnung für $\Delta r_{n,c}^{abs}$ 0.116 pm. Für die drei Ce-Verbindungen CeB_6 , $CeNi_9Ga_4$ und $CeNi_9Ge_4$ ergibt sich aus den gemessenen Strukturfaktoren ein $\Delta r_{n,e}^{abs}$ von 0.097, 0.099 und 0.096 pm. Die Abweichung zwischen den Methoden zeigt sehr geringe absolute Werte, auch wenn die experimentell bestimmten Werte wiederum durchgängig zu klein sind.

Eine mögliche Ursache für die quantitativen Abweichungen der ermittelten Werte von ihrer Referenz stellt die Auflösungsabhängigkeit der Ergebnisse dar. Um diese zu analysieren, werden die Verfeinerungen von CeB_6 und einem freien Pt-Atom bei unterschiedlichen Auflösungen durchgeführt. Die untere Grenze wird dadurch vorgegeben, dass die Verfeinerungen der κ_n -Parameter instabil werden, wenn zu wenige gemessene Strukturfaktoren zur Verfügung stehen. Im Fall von CeB_6 ist die Obergrenze der Auflösung experimentell vorgegeben, während die Atomformfaktoren des Pt-Atoms prinzipiell bis zu einer beliebigen Auflösung berechnet werden können. Allerdings ist der Wert von $\sin(\theta)/\lambda$, bis zu welchem die Programme die Atomformfaktoren behandeln können, in der Praxis begrenzt. Für Auflösungen bis 1.8 \AA^{-1} werden die Verfeinerungen mit XD2006 [237] durchgeführt, was sowohl für CeB_6 und das freie Pt-Atom geschehen ist (siehe Abbildung 4.9). Für das Pt-Atom wurden die Verfeinerungen zusätzlich mit dem Programm Jana2006 [432] durchgeführt, wodurch die relativistische Kontraktion bis zu einer Auflösung von 6.25 \AA^{-1} bestimmt werden kann.

Bei der Auflösungsabhängigkeit der Schalen mit $n = 2, 3$ und 4 des Ce-Atoms in CeB_6 (siehe Abbildung 4.9a) zeigt sich bei der maximalen Auflösung die systematische Unterschätzung der relativistischen Effekte, die bereits mehrfach erwähnt

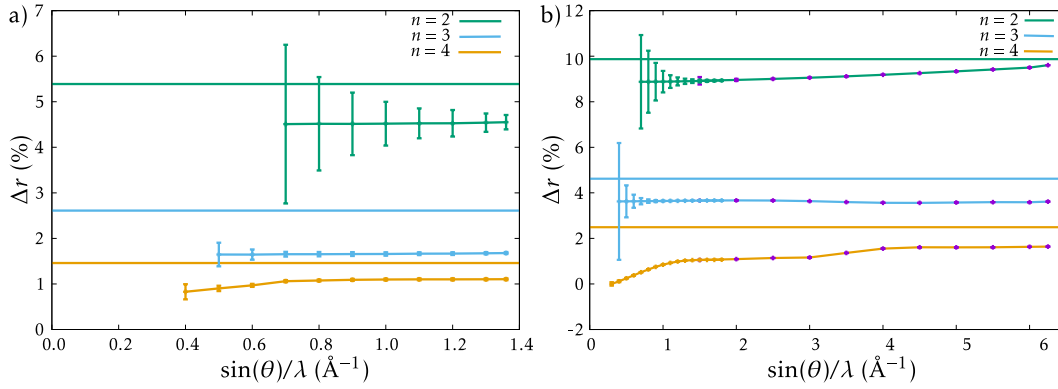


Abbildung 4.9: Abhängigkeit der relativistischen Kontraktion Δr von $\sin(\theta)/\lambda$ im reziproken Raum bei der Bestimmung des κ -Parameters sowie der Wert aus der Verschiebung des äußersten Maximums von $D(r)$ als waagrechte Linie für die Verbindungen CeB_6 (a, mit gemessenen Strukturfaktoren) bzw. das freie Pt-Atom (b, mit berechneten Strukturfaktoren). Die Fehlerbalken der Verfeinerung mit Jana2006 wurden in lila hervorgehoben, während sie bei den die Verfeinerungen mit XD2006 die gleiche Farbe wie die entsprechenden Punkte (siehe Abbildung für Legende) besitzen.

wurde. Bei der bislang noch nicht diskutierten Schale mit $n = 4$, die sich aus den Beiträgen der $4s4p4d$ -Orbitale der Datenbank zusammensetzt, ist die Abweichung zur Referenz am geringsten. Im Gegensatz zu den Schalen mit $n = 2$ und $n = 3$ wird diese Diskrepanz bei sinkender Auflösung im reziproken Raum größer, was den Effekt der Auflösung auf die Ergebnisse bestätigt. Da die Schale mit $n = 4$ im Realraum größer ist als die mit $n < 4$, sind über sie bereits Informationen in den Strukturfaktoren bei niedrigerer Auflösung enthalten und diese Schale kann bereits ab 0.4\AA^{-1} stabil verfeinert werden. Für die anderen beiden betrachteten Schalen werden höhere Auflösungen benötigt, um die κ -Parameter zu verfeinern, weshalb bei diesen beiden Schalen bei höheren Auflösungen ebenfalls eine Annäherung an den Referenzwert erwartet wird.

Um die Auflösungsabhängigkeit der inneren Schalen zu diskutieren, werden die relativistischen Effekte des Pt-Atoms bis zu einer Auflösung von 6.25\AA^{-1} bestimmt. Für die Schale mit $n = 4$ ist die Auflösungsabhängigkeit wiederum am stärksten ausgeprägt und verhält sich bei kleinen Auflösungen analog zu CeB_6 . Zunächst steigt die relativistische Kontraktion an, bis sie etwa bei 1.4\AA^{-1} einen konstanten Wert von 1.06% erreicht, um anschließend bei Auflösungen über 3.0\AA^{-1} erneut anzusteigen und einen Wert von 1.64% bei maximaler Auflösung zu erreichen. Die

Schale mit $n = 3$ zeigt dagegen bis 6.25\AA^{-1} keinen deutlichen Anstieg und die relativistische Kontraktion beträgt etwa 3.61%, was zunächst mit einer immer noch zu geringen Auflösung erklärt werden könnte. Dieses Argument scheint aber bei der Betrachtung der Schale mit $n = 2$ nicht mehr schlüssig, da man dort einen Anstieg der relativistischen Kontraktion bei steigender Auflösung beobachtet und bei 6.25\AA^{-1} mit 9.61% fast der Referenzwert von 9.87% erreicht wird.

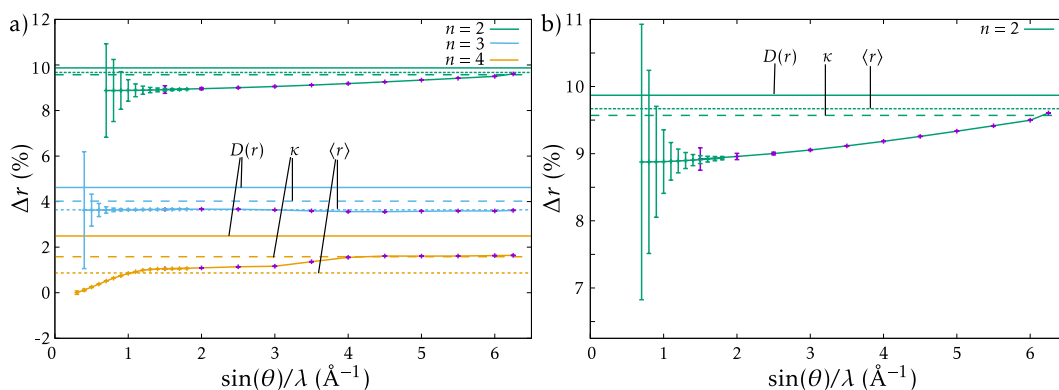


Abbildung 4.10: Abhängigkeit der relativistischen Kontraktion Δr von $\sin(\theta)/\lambda$ im reziproken Raum bei der Bestimmung des κ -Parameters für (a) die Schalen $n = 2$ bis 4 und (b) eine Vergrößerung der Schale $n = 2$ für das freie Platinatom. Zum Vergleich werden drei mögliche, auflösungsunabhängige Größen dargestellt: das äußerste Maximum von $D(r)$ (durchgezogene waagrechte Linie, siehe auch Abbildung 4.9), die Extrapolation der verwendeten Methode zu unendlicher Auflösung durch die Anpassung des κ -Parameters an die Elektronendichteverteilung (κ , gestrichelte waagrechte Linie) und der Erwartungswert $\langle r \rangle$ (gepunktete waagrechte Linie) für die jeweilige Schale. Die Fehlerbalken der Verfeinerung mit Jana2006 wurden in lila hervorgehoben, während sie bei den Verfeinerungen mit XD2006 die gleiche Farbe wie die entsprechenden Punkte (siehe Abbildung für Legende) besitzen.

Das unterschiedliche Verhalten der Schalen mit $n = 2$ und 3 scheint zunächst widersprüchlich, da man es nicht durch die begrenzte Auflösung erklären kann. Allerdings sollte man bedenken, dass sich die Schalen der Atome in den Datenbanken aus Orbitalen zusammensetzen, die eine unterschiedliche radiale Nodalstruktur besitzen. Im Besonderen beinhaltet die Schale mit $n = 3$ die $3d$ -Orbitale, während die $n = 2$ Schale nur aus s - und p -Orbitalen besteht. Um zu überprüfen, ob ein noch nicht bekannter systematischer Fehler Grund für das unterschiedliche Verhalten der Schalen bei steigender Auflösung ist oder ob die betrachtete Auf-

lösung zu gering ist, um die Auflösungsabhängigkeit aller Schalen zu betrachten, werden die κ -Werte bei unendlicher Auflösung bestimmt. Dazu wurde die Elektronendichte einer Schale des Pt-Atoms aus der Datenbank an die entsprechende Elektronendichte einer vierkomponentigen atomaren Rechnung eines Pt-Atoms angepasst. Die relativistische Kontraktion wird mit dieser Methode als 9.57%, 4.02% bzw. 1.58% für die Schale mit $n = 2, 3$ bzw. 4 bestimmt, wobei im ersten und letzten Fall der Wert gut mit der Kontraktion aus den Strukturfaktoren übereinstimmt (siehe Abbildung 4.10). Für $n = 3$ ist der Wert der Referenz größer als der aus den Strukturfaktoren bis $\sin(\theta)/\lambda < 6.25 \text{ \AA}^{-1}$, was bedeutet, dass der Wert bei höheren Auflösungen noch ansteigen muss und auch für diese Schale eine Auflösungsabhängigkeit vorhanden ist. Allerdings wird der Wert von $\Delta r_{n,c}$ auch bei unendlicher Auflösung nicht erreicht, speziell bei steigendem n unterscheiden sich die Referenzen deutlich.

Anders als bei der Anpassung des κ -Parameters wird bei der Bestimmung der Kontraktion aus $D(r)$ nur auf einen bestimmten Abstand geachtet und das genaue Verhalten der Elektronendichte nahe an der Atomposition geht nur teilweise mit ein. Daher spricht die Abweichung, die zwischen diesen beiden Größen festgestellt wird, prinzipiell nicht gegen die vorgeschlagene Methode. Betrachtet man den Erwartungswert $\langle r \rangle$, der z.B. in [424] tabelliert ist, so ergeben sich Kontraktionen von 9.67%, 3.64% bzw. 0.87% für $n = 2, 3$ bzw. 4. Für $n = 2$ stimmen alle drei Referenzwerte gut miteinander überein, aber für die anderen Schalen wird die Abweichung größer und der Wert aus der κ -Anpassung bei unendlicher Auflösung liegt zwischen den anderen beiden Werten. Dieses Beispiel zeigt bereits, wie schwierig es sich gestaltet, eine passende Referenz zu finden, gegen die die Ergebnisse der experimentellen κ -Bestimmung verglichen werden können. Eine Beurteilung, wie gut die Vorhersagen über die relativistischen Effekte quantitativ sind, bleibt somit ein Gegenstand künftiger Studien. Die vorgeschlagene Methode eignet sich aber, um die Größenordnung sowie die Trends der relativistischen Effekte aus gemessenen Strukturfaktoren zu bestimmen.

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel gezeigt, dass die relativistischen Effekte bereits bei experimentell zugänglichen Auflösungen einen signifikanten Einfluss auf die Strukturfaktoren besitzen. Ihr Einfluss nimmt mit steigender Kernladungszahl der jeweiligen *TM*-Atome zu und die absoluten Strukturfaktordifferenzen erreichen für die Systeme 4 den größten Wert bei 4c. Da die absolute Differenz bei hohen Auflösungen von dem systematischen Abfall der Atomformfaktoren dominiert wird, steigen die relativistischen Effekte auf dieser Ska-

la nicht mehr an. Bei der Betrachtung der relativen Differenzen ist dies nicht der Fall und die Stärke der relativistischen Effekte steigt mit steigender Auflösung. Bei Systemen mit Inversionssymmetrie kommt es bereits bei niedrigen Auflösungen durch eine Beinahe-Auslöschung der Symmetrie-erzeugten Beiträge mit denen der asymmetrischen Einheit zu Strukturfaktoren mit verschwindend geringen Betrag. Dadurch wird die Analyse der relativistischen Effekte erschwert, da relative Abweichungen von mehr als 2000% auftreten. Schließt man diese Ausreißer aus, so kann man wie in den absoluten Differenzen eine Schalenstruktur erkennen, die bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ mindestens zwei Schalen offenbart. Die quasi-relativistischen Hamilton-Operatoren können die relativistischen Effekte auf die Strukturfaktoren akkurat beschreiben, was sich auch darin äußert, dass die Fourier-Synthese der Differenz zwischen voll- und quasi-relativistischen Strukturfaktoren keine starken Abbrucheffekte zeigt und mit der Differenz der Elektronendichte vergleichbar ist.

Die Ausprägung der relativistischen Effekte auf Strukturfaktoren ist bereits bei Verbindungen der zweiten Übergangsmetallreihe mit denen der chemischen Bindung vergleichbar, wie man anhand der experimentellen Ladungsdichtestudie von **9** ablesen kann. Durch die Verfeinerung eines HC-Modells lässt sich der Effekt der chemischen Bindung auf die Strukturfaktoren abschätzen und über eine dem R_1 -Wert analogen Größe beschreiben. Die chemische Bindung verändert die Strukturfaktoren um 0.86%, was nur etwas mehr als der relativistische Effekt (0.80% für **4b**) in dem betrachteten Auflösungsbereich ist. Relativistische Effekte sollten damit aus den experimentellen Daten bestimmbar sein, vor allem, wenn man bedenkt, dass für **4c** der R_1 -Wert bei der vollen Auflösung ($\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$) sogar 2.78% beträgt.

Um die relativistische Kontraktion aus gemessenen Strukturfaktoren zu bestimmen, wurde daher ein Verfahren vorgeschlagen, das den radialen Skalierungsparameter κ eines EHC-Modells dazu verwendet, die radiale Ausdehnung einer NR-Referenz an experimentelle Strukturfaktoren anzupassen. Dieses Verfahren wurde sowohl für theoretische als auch experimentelle Strukturfaktoren getestet und liefert verlässliche Ergebnisse, unabhängig ob man von einem (E)HC- oder IAM-Modell startet. Speziell die Vergleichbarkeit der Ergebnisse von drei unterschiedlichen Ce-Verbindungen bestätigt die Robustheit der Methode und ermöglicht es, die qualitativen Trends der Kontraktion der einzelnen Schalen zu beschreiben. Bei der quantitativen Übereinstimmungen gibt es leichte Abweichungen, die zum Teil durch die begrenzte Auflösung der Strukturfaktoren hervorgerufen werden.

Die weiteren Ursachen für diese Abweichungen sind noch nicht vollständig ge-

klärt und sollten Gegenstand weiterführender Studien sein. Solche Studien können auch zeigen, ob es möglich ist, die Genauigkeit von quasi-relativistischen Hamilton-Operatoren gegen experimentelle Daten zu testen. Eine deutliche Diskrepanz würde dann darauf hindeuten, dass atomare Datenbanken aus vierkomponentigen Rechnungen notwendig sind, um akkurate Ergebnisse für Ladungsdichtestudien bei subatomarer Auflösung zu liefern.

5 Elektrischer Feldgradient

In dem Abschnitt 3 wurde die Elektronendichteverteilung der Systeme 1, 2 und 3 bei subatomarer Auflösung betrachtet sowie die Möglichkeit diskutiert, in welchem Umfang eine solche Elektronendichte aus (experimentellen) Röntgen-Strukturfaktoren rekonstruiert werden kann. In diesem Abschnitt soll nun darauf eingegangen werden, in welchem Maße die Elektronendichteverteilung nahe an den Atompositionen die Eigenschaften eines Systems beeinflusst, die im Rahmen der Quantenmechanik als Erwartungswert eines Operators \hat{O} ausgedrückt werden. Falls ein solcher Operator in Abhängigkeit des Abstands r von der Atomposition die Form $r^{-n}\partial^m/\partial r^m$ besitzt, zeigt sich die Observable $\langle\hat{O}\rangle$ sensitiv auf die elektronische Struktur nahe der Atomposition, wenn die Summe $n + m$ Werte größer als null annimmt. [433] Der Operator r^{-n} sorgt für eine starke Gewichtung der Beiträge nahe der Atomposition, während $\partial^m/\partial r^m$ sich sensitiv auf eine Änderung der Wellenfunktion zeigt, was besonders im kernnahen Bereich der Fall ist. Da sich das im Elektronendichteoperator aus Gleichung 2.1 auftretende Dirac'sche Delta $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) = -1/(4\pi)\nabla^2|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^{-1}$ [434] durch die zweite Ableitung des inversen Abstands zwischen dem Ortsvektor und der Position des i -ten Elektrons darstellen lässt, erfüllt die Elektronendichteverteilung die genannte Bedingung, sich nicht allein durch die Valenzbeiträge erklären zu lassen. Der Operator der nicht-relativistischen kinetischen Energie $1/2\nabla^2$ erfüllt ebenfalls das obige Kriterium, wodurch man für die Elektronenlokalisierung, wie sie durch die ELF oder ELI-D gezeigt wird (siehe Abschnitt 2.5.2), durch ihre Referenz zur kinetischen Energiedichte nach Pauli des Systems eine Sensitivität in den inneren elektronischen Schalen erwartet, auch wenn es sich bei dieser Größe um keine Observable handelt. Der elektrische Feldgradient (EFG) $\mathbf{q}^{(A)}$ erfüllt als zweite Ableitung des elektrostatischen Potentials ebenfalls die oben genannte Bedingung und wurde daher als Beispiel gewählt, an dem im Folgenden gezeigt werden soll, inwiefern eine molekulare Eigenschaft von der elektronischen Struktur bei subatomarer Auflösung abhängt. [435] Neben der Verknüpfung des EFGs mit der Struktur [436], den Bindungsverhältnissen [437] oder der Ferroelektrizität [438], wurde bereits der Zusammenhang zwischen der Elektronendichteverteilung und dem EFG betrachtet.

[439, 440] Bevor eine solche Betrachtung für die Analyse aller elektronischen Schalen durchgeführt wird, soll im Folgenden auf die Grundlagen des EFG eingegangen werden. Eine Übersicht über die Berechnung des EFG befindet sich zum Beispiel in [441, 442].

Der elektrische Feldgradient

$$\mathbf{q}^A = \mathbf{q}^{A,nuc} + \mathbf{q}^{A,el} \quad (5.1)$$

setzt sich aus dem Beitrag der Atomkerne $\mathbf{q}^{A,nuc}$ und der Elektronen $\mathbf{q}^{A,el}$ zusammen und wird üblicherweise auf die Position eines Atomkerns A bezogen, obwohl er prinzipiell an jedem Punkt im Ortsraum berechnet werden kann. Dabei handelt es sich bei \mathbf{q}^A um eine 3×3 -Matrix, deren Komponenten des nuklearen Beitrags

$$\mathbf{q}_{vw}^{A,nuc} = \sum_{A \neq B} Z_B \frac{3\mathbf{R}_{AB,v}\mathbf{R}_{AB,w} - \delta_{vw}R_{AB}^2}{R_{AB}^5} \quad (5.2)$$

sich (in atomaren Einheiten) aus dem Abstandsvektors der Atomkerne $\mathbf{R}_{AB} = \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A$ bzw. dessen Betrag $R_{AB} = |\mathbf{R}_{AB}|$ gewichtet mit der Kernladungszahl Z_B des benachbarten Atomkerns B berechnen lassen, wobei die Beiträge aller Atomkerne außer dem Atomkern A , an welchem \mathbf{q}^A bestimmt wird, summiert werden. Der Einelektronen-Operator

$$\hat{\mathbf{x}}_{vw}^A = \sum_i \frac{3\mathbf{r}_{Ai,v}\mathbf{r}_{Ai,w} - \delta_{vw}r_{Ai}^2}{r_{Ai}^5} \quad (5.3)$$

zur Berechnung des elektronischen Beitrags $\mathbf{q}^{A,el}$ weist die gleiche Struktur wie der Beitrag der Atomkerne auf (Gleichung 5.2) und $\hat{\mathbf{x}}_{vw}^A$ hängt von dem Differenzvektor $\mathbf{r}_{Ai} = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A$ zwischen der Position des i -ten Elektrons und dem Atomkern A ab. Damit lässt sich der elektronische Beitrag des EFG

$$\mathbf{q}_{vw}^{A,el} = -\langle \phi_i | \hat{\mathbf{x}}_{vw}^A | \phi_i \rangle = -\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \frac{3\mathbf{r}_{A,v}\mathbf{r}_{A,w} - \delta_{vw}r_A^2}{r_A^5} \quad (5.4)$$

als Erwartungswert der Einteilchen-Wellenfunktionen ϕ_i schreiben, der sich in der Ortsdarstellung durch die Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ (siehe Gleichung 2.5) und dem Abstand \mathbf{r}_A eines Elektrons zum Atomkern A darstellen lässt. Gleichung 5.4 lässt sich demnach umformulieren, so dass der EFG gemäß

$$\mathbf{q}_{vw}^{A,el} = -\int d\mathbf{r} \frac{\rho(\mathbf{r})}{r_A^3} \frac{3\mathbf{r}_{A,v}\mathbf{r}_{A,w} - \delta_{vw}r_A^2}{r_A^2} =: \int d\mathbf{r} \frac{\rho(\mathbf{r})}{r_A^3} \mathbf{O} \quad (5.5)$$

durch eine mit dem Abstand gewichtete Elektronendichte sowie einem Tensor \mathbf{O} beschrieben werden kann, der in Kugelkoordinaten nur von den angularen Koordinaten abhängt. Die Gleichung 5.5 verdeutlicht erneut das r^{-3} Verhalten des EFG-Operators, der sensitiv auf Veränderungen in $\rho(\mathbf{r})$ im kernnahen Bereich reagieren sollte. Das negative Vorzeichen wird nicht mehr explizit aufgeführt, sondern ist in der Definition des symmetrischen Tensors \mathbf{O} enthalten, dessen sechs unabhängige Komponenten in Abbildung 5.1 gezeigt sind. Die Einträge auf den Nebendiagonalen besitzen qualitativ die Form der d -Orbitale d_{xy} (d), d_{xz} (e) und d_{yz} (f), während der dritte Eintrag auf der Hauptdiagonalen (33, (c)) einem d_{z^2} -Orbital entspricht. Die beiden übrigen Einträge der Hauptdiagonalen 11 (b) bzw. 22 (c) zeigen die gleiche Form wie 33, aber deren Keule ist entlang der x - bzw. y -Achse des Koordinatensystems orientiert.

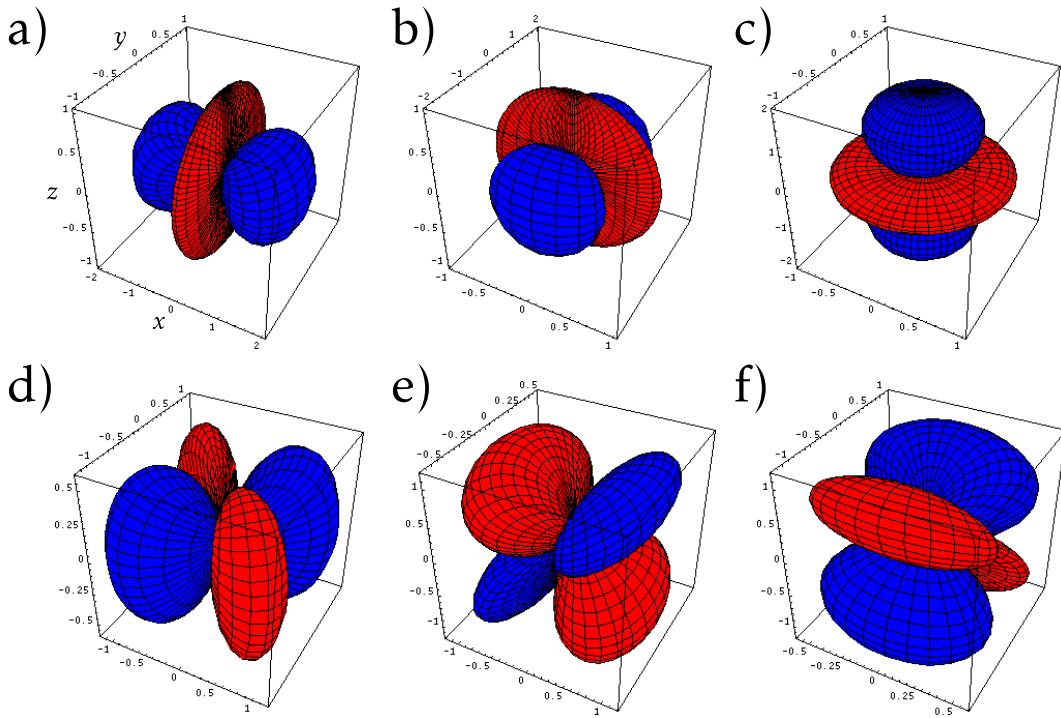


Abbildung 5.1: Isooberflächendarstellung der Komponenten 11 (a), 22 (b), 33 (c), 12 (d), 13 (e) und 23 (f) des Tensors \mathbf{O} aus Gleichung 5.5. Für alle sechs Einträge des Tensors wird das in (a) spezifizierte Koordinatensystem verwendet.

Es sei darauf hingewiesen, dass sich der EFG alternativ auch aus der Poisson-Gleichung herleiten lässt, wodurch sich der EFG durch die Elektronendichte ausdrücken lässt [443] und es sich dadurch prinzipiell um eine Observable handelt.

Daher wurde der EFG bereits mit einer aus dem Experiment unter Verwendung des HC-Modells rekonstruierten Elektronendichte bestimmt [301, 443–450] und es gab bereits Versuche, ihn direkt aus den Strukturfaktoren abzuleiten. [451, 452] Sowohl aus der Kenntnis der Elektronendichteverteilung aus einer quantenchemischen Rechnung oder einem HC-Modell als auch aus den Strukturfaktoren lassen sich prinzipiell alle Einträge des EFG-Tensors bestimmen, auch wenn deren Bestimmung in der Praxis nicht notwendig ist, sondern die Kenntnis der Eigenwerte und Eigenvektoren des EFGs genügt, die man wiederum graphisch darstellen kann. [442] Da es sich bei dem EFG zusätzlich um einen spurlosen Tensor handelt, reduziert sich die Zahl der unabhängigen Eigenwerte auf zwei. Ordnet man die Eigenwerte nach ihrem Betrag ($|q_{max}| \geq |q_{mid}| \geq |q_{min}|$) an, so kann man die Diskussion des EFG auf den größten Eigenwert

$$q_{zz} = q_{max} \quad (5.6)$$

und die Anisotropie

$$\eta = \frac{|q_{mid}| - |q_{min}|}{|q_{zz}|} \quad (5.7)$$

beschränken. Diese beiden Größen lassen sich mit spektroskopischen Messungen bestimmen, wobei die Wahl der Methode wesentlich von dem untersuchten Kern abhängt. Bei Verbindungen mit ^{57}Fe -Kernen stellt die Mößbauer-Spektroskopie [453] eine verbreitete Methode dar. Es sind aber noch weitere Methoden wie die NMR (*nuclear magnetic resonance*), [454] NQR (*nuclear quadrupole resonance*), [454] EPR (*electron paramagnetic resonance*), [455] Mikrowellenspektroskopie [456, 457] oder TDPAC (*time differential perturbed angular correction*) [458] in Verwendung, deren Messungen durch den EFG beeinflusst werden. Eine detaillierte Beschreibung der experimentellen Methoden kann zum Beispiel in [453, 459] gefunden werden, während eine kurze Übersicht in [115] gegeben ist. Schließlich kann bei einer Messung der spezifischen Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen eine nukleare Schottky-Anomalie gefunden werden, deren Auftreten mit dem EFG zusammenhängt. [115, 460] Durch eine spektroskopische Messung der Kernquadrupol-Kopplungskonstante (NQCC)

$$NQCC[\text{MHz}] = 234.9647 Q[\text{b}] q_{zz}[\text{au}] \quad (5.8)$$

lässt sich der EFG mit Hilfe des Kernquadrupol-Moments Q (NQM, in barn) bestimmen. Eine Übersicht der zur Zeit akzeptierten Werte für Q befindet sich zum Beispiel in [461, 462]. Das NQM wird in der Regel durch eine indirekte Methode aus einem gemessenen NQCC und einem berechneten EFG bestimmt (siehe unten),

auch wenn es speziell für schwere Atomkerne weitere experimentelle Methoden zur Bestimmung des NQM gibt, auf die hier aber nicht eingegangen werden soll. Sowohl für die Berechnung des EFGs in Molekülen und Festkörpern [439, 463–481] als auch für die indirekte Bestimmung des NQM [482–488] gibt es in der Literatur zahlreiche Beispiele.

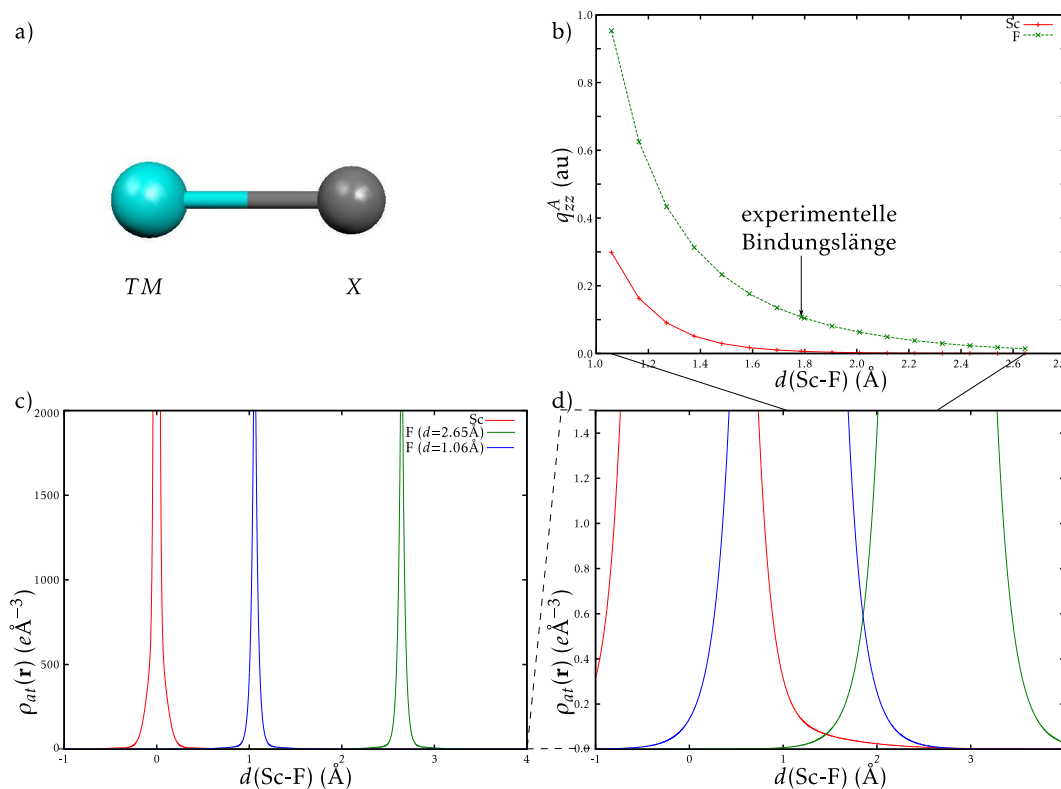


Abbildung 5.2: Kugel-Stab-Modell der betrachteten Modellsysteme ScX (5, $\text{TM}=\text{Sc}$) und CuX (6, $\text{TM}=\text{Cu}$) mit $\text{X}=\text{H}, \text{Li}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ (a), Abhängigkeit des EFG vom Atomabstand im System ScF an der Atomposition des Sc (rot) bzw. des F (grün) auf Basis eines Modells nicht-wechselwirkender, sphärisch-symmetrischer Atome (b), die Elektronendichte besagter Atome (Sc in rot, F im Abstand von 1.06 \AA ($=2 \text{ au}$) in blau bzw. 2.65 \AA ($=5 \text{ au}$) in grün) (c) bzw. eine Vergrößerung von (c) für kleine Werte der Elektronendichte (d).

Auch für die in diesem Abschnitt untersuchten Modellsysteme ScX (5) und CuX (6) mit $\text{X}=\text{H}, \text{Li}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ wurde bereits das Kernquadrupolmoment mit einer solchen indirekten Methode nach Gleichung 5.8 bestimmt (siehe z.B. [489]). Aus den Messdaten des Moleküls ScF lässt sich die NQCC des Sc-Kerns bestimmen, aber für den F-Kern beträgt dieser Wert null, da das NQM verschwindet. Trotzdem ist

in diesem Fall der EFG des F-Atoms verschieden von null. Die NQCC wird andererseits unabhängig vom jeweiligen Kern null, wenn der EFG verschwindet. Dies gilt für Kerne mit einer kubischen (oder höheren) Symmetrie, da dort drei identische Eigenwerte vorliegen, deren Summe jedoch verschwinden muss. [115] Dies gilt insbesondere für die Beiträge von Atomen, die eine sphärisch-symmetrische Elektronendichteverteilung besitzen. Daher wurde bereits die Möglichkeit diskutiert, den EFG aus der Deformationsdichte zu berechnen. [451] Dies ist allerdings nur möglich, wenn der betrachtete Kern eine lokale kubische Symmetrie besitzt, wie es im Folgenden am Beispiel des EFG des Systems ScF (siehe Abbildung 5.2) gezeigt wird. Da dieses Molekül $C_{\infty v}$ Symmetrie aufweist, ergibt sich für die Werte außerhalb der Diagonalen durch die Spiegelebenen der Wert null und der EFG-Tensor liegt symmetriebedingt bereits in Diagonalform vor. Des Weiteren verschwindet auf Grund der implizit in $C_{\infty v}$ enthaltenen vierzähligen Symmetrie die Asymmetrie, wodurch im Folgenden nur der Wert $q_{zz}^{Sc} = q_{33}^{Sc}$ betrachtet wird. Betrachtet man in diesem System bei experimentellem Bindungsabstand (Abbildung 5.2b) den EFG, wie man ihn aus der Elektronendichte des Promoleküls berechnet, so weist dieser einen von null verschiedenen Betrag auf. Das gleiche gilt für den EFG an der Atomposition des Fluors. Eine Variation des Sc-F-Abstandes zeigt eine monotone Abnahme des EFG bei steigendem Abstand, so dass bei hohen Abständen der Atome der EFG des Sc-Atoms sogar verschwindet und man in diesem Fall die Deformationsdichte zu dessen Berechnung heranziehen kann. Der Grund für dieses Verhalten lässt sich verstehen, wenn man die Elektronendichte der jeweiligen Atome (Abbildung 5.2c) betrachtet. Die Elektronendichte des Sc-Atoms, das sich im Ursprung des Koordinatensystems befindet, liefert keinen Beitrag zum EFG am Sc-Atom, da sie eine lokale sphärische Symmetrie aufweist. Das F-Atom bei dem kürzesten betrachteten Abstand (1.06 Å, blau in Abbildung 5.2c)¹ ruft somit den von null verschiedenen EFG hervor, während es bei dem größten Abstand (2.65 Å, grün in Abbildung 5.2c) keinen Beitrag liefert. Betrachtet man den Elektronendichtebeitrag des F-Atoms an der Position des Sc-Atoms (Abbildung 5.2d), so beträgt dieser im letzten Fall, also bei einem großen Sc-F-Abstand, näherungsweise null. Betrachtet man die Elektronendichteverteilung eines Atoms als eine aus homogenen Kugelschalen zusammengesetzte Ladungsverteilung, so kann deren elektrisches Feld sowie dessen Gradient außerhalb dieser Kugelschale durch eine Punktladung im Zentrum,

¹ Der EFG und die Elektronendichte besitzen die gleichen atomaren Einheiten, weshalb dieses Einheitensystem eigentlich bevorzugt werden sollte. Aber um mit den Ergebnissen aus Abschnitt 3 konsistent zu bleiben, wird lediglich der EFG in au angegeben, während für die übrigen Größen weiter SI-Einheiten verwendet werden.

also an der Atomposition, beschrieben werden. Leistet die Elektronendichte an der benachbarten Atomposition keinen signifikanten Beitrag mehr, so kann das Atom näherungsweise als Punktladung an der Atomposition beschrieben werden und dadurch kompensieren sich die Beiträge der Elektronendichte des F-Atoms sowie die dessen Kerns. Ist die Elektronendichte an der Atomposition des Sc-Atoms verschieden von null, so wie es für einen Abstand von 1.06 Å der Fall ist, so funktioniert diese Kompensation nicht mehr und man erhält einen von null verschiedenen EFG. Dies wird auch am EFG des F-Atoms sichtbar, der durchgängig größer ist als der des Sc-Atoms, da das größere Scandiumatom an der Atomposition des Fluoratoms einen größeren Beitrag zur Elektronendichte leistet als im umgekehrten Fall. Somit genügt eine alleinige Verwendung der Deformationsdichte zur Berechnung des EFG nicht, diese kann jedoch verwendet werden, um z.B. Unterschiede zwischen den EFGs verschiedener Systeme zu verstehen. Die Beiträge der atomaren Elektronendichte eines Liganden können zusammen mit den Beiträgen der Atomkerne als ein effektiver Kernbeitrag betrachtet und für eine quantitative Analyse zu dem Beitrag der Deformationsdichte addiert werden. [451]

Für die betrachteten Modellsysteme ScX (5) und CuX (6) mit X= H, Li, F, Cl, Br, I wird der EFG allerdings aus der Gesamtelektronendichte bestimmt, die unter der Verwendung von experimentell bestimmten Bindungslängen berechnet wurde. Zusammen mit den gemessenen NQCC erhält man zunächst das NQM, da eine gute Übereinstimmung des ermittelten NQM mit dem Literaturwert ein Hinweis darauf ist, dass die durchgeführten quantenchemischen Rechnungen verlässliche Ergebnisse aufweisen. Die Details der Rechnungen sowie eine Zusammenstellung der verwendeten experimentellen Größen befindet sich in Abschnitt 7.3 sowie in Abschnitt A.6 des Anhangs. Nach der Validierung der Rechnungen über die Bestimmung des NQM wird im Folgenden die Elektronendichteverteilung aller elektronischen Schalen analysiert sowie deren Einfluss auf den EFG diskutiert.

5.1 Der EFG von frühen Übergangsmetallverbindungen

Zunächst betrachtet man den Zusammenhang zwischen dem berechneten EFG und der gemessenen NQCC, deren Werte in Abbildung 5.3 als Punkte dargestellt sind und in der Legende nach der verwendeten Methode bezeichnet werden.² Die An-

² Die Werte des EFGs wurden mit dem Programmpaket GAMESS US [270, 271] bestimmt. Lediglich bei der Datenreihe „MP2 DENPROP“ werden die EFGs mit einer lokal modifizierten Version des Programms DENPROP [253] berechnet, welches für die detaillierte Analyse der EFGs verwendet wird (siehe unten). Die gute Übereinstimmung mit der Datenreihe „MP2“ zeigt, dass die Imple-

passung einer Gerade an die Daten in Abbildung 5.3, die in der Legende mit dem Zusatz Fit bezeichnet wird, zeigt den linearen Zusammenhang zwischen EFG und NQCC. Dabei stimmen die daraus bestimmten NQM-Werte jeweils gut mit dem Literaturwert von $-220(2)$ mb [395] überein. Für die HF-Methode ist dieses Resultat erstaunlich, da die Werte des EFGs deutlich von denen der anderen Methoden abweichen. Dies spiegelt sich auch darin wider, dass die Gerade der linearen Anpassung nicht durch den Ursprung geht, sondern einen sehr großen y -Achsenabschnitt von $-19(11)$ MHz aufweist. Dadurch fallen die Ergebnisse der HF-Rechnungen etwas aus dem Rahmen, während die anderen Methoden zunächst vergleichbare Werte liefern. Besonders mit DFT-Methoden erhält man, wie am Beispiel des B3LYP-Dichtefunktional gezeigt ist, gute Ergebnisse für diese frühen Übergangsmetallverbindungen und bestätigen den Literaturwert des NQM im Rahmen der Genauigkeit der linearen Anpassung, aus der ein Wert von $-228(30)$ mb für den NQM bestimmt wird. Ähnlich gute Ergebnisse lassen sich auch durch die Verwendung von reinen GGA-Funktionalen (siehe auch Tabelle A.6) an Stelle des Hybrid-Funktional erzielen, wie dies z.B. für das BP86-Funktional (ADF/TZ2P/ZORA) mit einem NQM von $-242(30)$ mb der Fall ist. Diese gute Übereinstimmung liefert einen starken Hinweis darauf, dass die Rechnungen mit dieser Methode, auf denen auch die Ergebnisse des Modellsystems $[\text{Sc}(\text{CH}_3)]^{2+}$ beruhen, zu verlässlichen und interpretierbaren Ergebnissen führen. Auf den ersten Blick scheint das mit dem B3LYP-Funktional bestimmte NQM sogar weniger vom Literaturwert abzuweichen als das einer Störungsrechnung im Rahmen der MP2-Methode, die einen NQM von $-200(8)$ mb liefert (siehe Abbildung 5.3). Allerdings beinhalten die Abbildung 5.3 gezeigten Werte des EFGs den sogenannten *Picture-Change-Error* (PCE), der im Zusammenhang der relativistischen Korrektur (DKH2) auftritt. [490] Wird der PCE dagegen korrigiert, so zeigt der NQM der MP2-Rechnung ($-216(8)$ mb) eine bessere Übereinstimmung mit dem Literaturwert als der des B3LYP-Funktional ($-232(32)$ mb). Bei der folgenden topologischen Analyse der Elektronendichteverteilung ist der PCE nicht enthalten, weshalb in diesem Zusammenhang die EFGs aus Abbildung 5.3a als Referenz dienen. Da auch mit PCE ein linearer Zusammenhang zwischen EFG und NQCC besteht, deutet dies auf einen systematischen Beitrag der PCE-Korrektur zum EFG hin. Da aber die qualitativen Trends des EFGs ohne die Korrektur des PCE erhalten bleiben, so können diese Werte ohne weitere Einschränkung analysiert und diskutiert werden, was am Beispiel der MP2-Rechnung geschehen soll.

mentierung erfolgreich war.

Tabelle 5.1: Der EFG der Verbindung **5** in atomaren sowie in SI-Einheiten. Es sei darauf hingewiesen, dass der EFG und die Elektronendichteverteilung die gleichen atomaren Einheiten besitzen.

Verbindung	ScH	ScLi	ScF	ScCl	ScBr	ScI
V_{zz} (au)	-1.529	-1.083	-1.449	-1.327	-1.266	-1.217
V_{zz} (10^{21} V/m ²)	-14.859	-9.757	-14.080	-12.895	-12.302	-11.826

Eine erste Auffälligkeit bei der Betrachtung der Werte des EFGs (siehe Tabelle 5.1) stellt dessen Vorzeichen dar, das für alle Verbindungen der Serie **5** negativ ist. Ähnlich wie beim atomaren Quadrupolmoment (siehe z.B. [143]) liefert das Vorzeichen des EFG einen Hinweis darauf, ob die Elektronendichte eher entlang der Hauptachse ($V_{zz} < 0$) oder in der Ebene senkrecht zu dieser Achse ($V_{zz} > 0$) angesammelt ist. Im Falle des EFGs wird die Elektronendichte nahe der Atomposition stärker gewichtet, weshalb der Zusammenhang zwischen dem Vorzeichen des EFG und der Elektronendichteverteilung im Verlauf dieses Abschnitts diskutiert wird. Neben dem Vorzeichen des EFG zeigt sich der Trend, dass der Betrag des EFG mit steigender Elektronegativität des Halogenid-Liganden *X* zunimmt. Betrachtet man die Halogenid-Verbindungen, für die experimentelle Daten zugänglich sind, so nimmt der Betrag des EFGs mit steigender Ordnungszahl des Halogenids von -1.449 au für ScF auf -1.217 au für ScI ab. Dieser Verlauf des EFGs scheint zunächst den Erwartungen zu widersprechen, da man für eine weniger polare und damit eher kovalente Bindung eine deutlich stärkere Polarisierung um das Metallatom erwartet als für eine ionische Bindung, für die im Extremfall keine Polarisierung vorhanden ist. Die Stärke der Polarisierung hat auch direkt Auswirkungen auf die Größe des EFGs, der auf die Abweichung von der kubischen Symmetrie, welche für die sphärisch-symmetrische Elektronendichteverteilung von Atomen gegeben ist, reagiert. Nach diesen Argumenten erwartet man den entgegengesetzten Trend des EFGs innerhalb der Serie **5**, weshalb dieser Widerspruch zu den berechneten Werten im Folgenden durch die Betrachtung der Elektronendichteverteilung, insbesondere bei subatomarer Auflösung, aufgelöst werden soll.

Eine denkbare Möglichkeit, warum der beobachtete Trend des EFGs in **5** nicht dem erwarteten entspricht, stellt der Ladungsübertrag vom Metall zum Liganden *X* dar, der zunimmt, je größer der Elektronegativitätsunterschied ist. Auf Basis des IAMs, also bei Verwendung neutraler Atome, wurde im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, dass sich bei ausreichend großem Atomabstand die Beiträge des

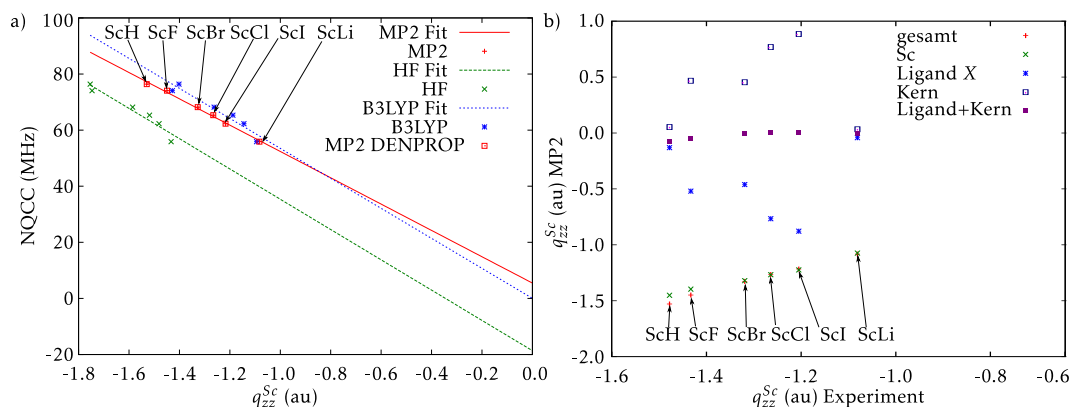


Abbildung 5.3: Bestimmung des NQM für das Sc-Atom in **5** aus experimentellen NQCCs und berechneten EFGs für verschiedene Näherungen (a) und die Zerlegung des berechneten EFG auf MP2-Niveau in die Beiträge der Kerne sowie die elektronischen Beiträge des Sc-Atoms und der Liganden X mit Hilfe der Becke-Partitionierung [188] (b).

Atomkerns bzw. der Elektronen des Liganden kompensieren. Bei einem Ladungsübertrag im Rahmen einer ionischen Bindung muss dies nicht mehr gelten. Um diesen Einfluss zu untersuchen, wird der Beitrag der einzelnen Atome im Rahmen der Becke-Partitionierung vom EFG betrachtet (siehe Abbildung 5.3b). Für den elektronischen Beitrag des Liganden zeigt sich zunächst kein eindeutiger Trend (blaue Sterne in Abbildung 5.3b), was man (nur mit entgegengesetztem Vorzeichen) auch für die Kernbeiträge des Liganden (blaue Quadrate) beobachten kann. Im letzten Fall erklärt sich Verlauf durch das Zusammenspiel der Kernladungszahl des Liganden und dessen Abstand zum Zentralatom. Definiert man den effektiven Beitrag des Liganden (gefüllte Quadrate in lila) als Summe dessen elektronischer (-0.520 au für ScF) und Kernbeiträge (0.467 au in ScF), so zeigt sich, dass der Verlauf des EFGs entlang der Serie nicht durch den Ladungsübertrag zum Liganden erklärt werden kann. Für die meisten Verbindungen der Serie ist dieser Beitrag nämlich beinahe null und zeigt lediglich für die am stärksten ionischen Bindungen in ScF (-0.053 au im Vergleich zu -1.449 des gesamten EFG) und ScH einen kleinen Beitrag. Der Verlauf der EFGs (rote Punkte in Abbildung 5.3b) lässt sich dagegen sehr gut mit dem elektronischen Beitrag des Sc-Atoms erklären (grüne Punkte), weshalb im Rahmen der topologischen Analyse der Elektronendichteverteilung speziell der Bereich um das Sc-Atom betrachtet wird.

Die Polarisationsmuster der Verbindungen ScF bzw. ScI lassen sich mit Hilfe

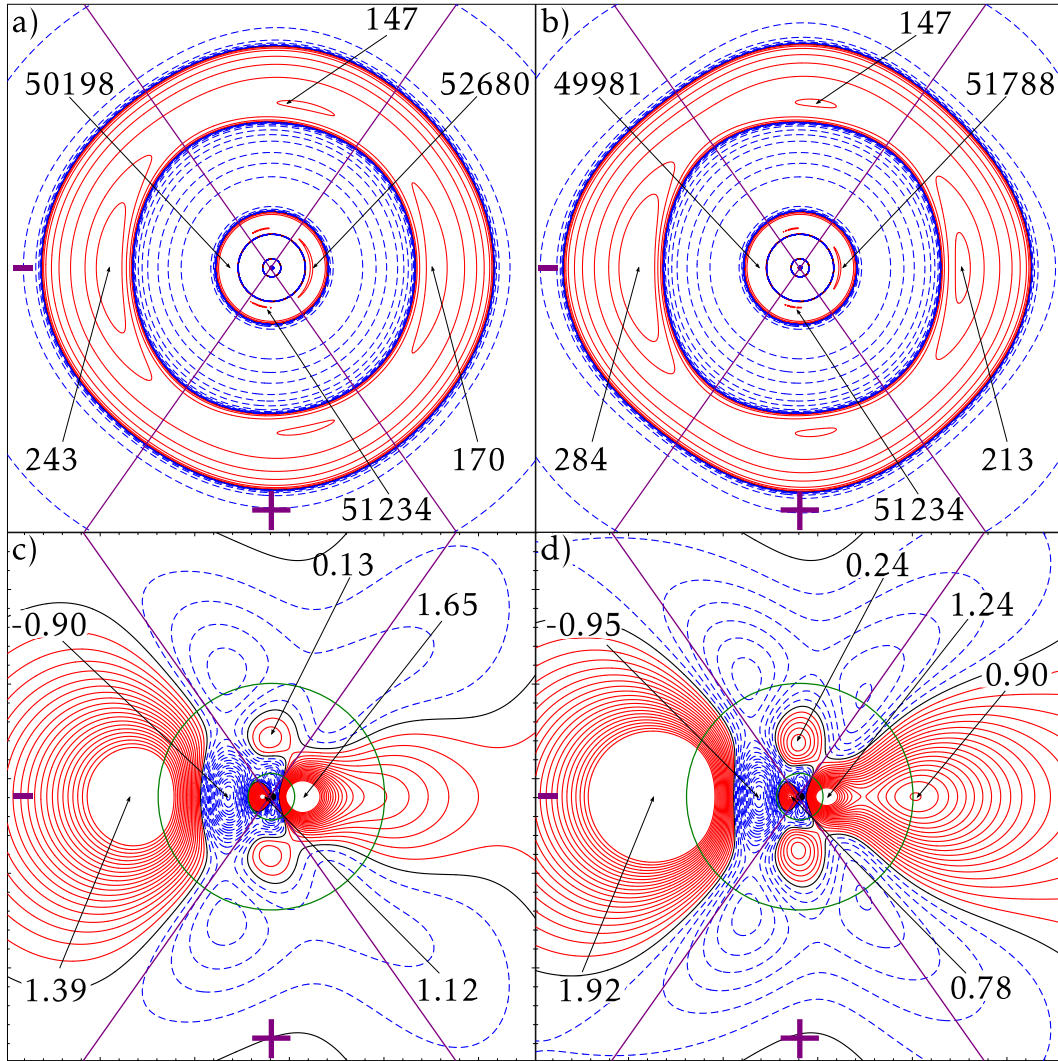


Abbildung 5.4: $L(\mathbf{r})$ zeigt das Polarisationsmuster der zweiten und dritten elektronischen Schale des Sc-Atoms (jeweils im Zentrum), wobei sich der Ligand $X = \text{F}$ (a) bzw. I (b) auf der rechten Seite des Sc-Atoms außerhalb des gezeigten Bereichs befindet. Konturwerte bei $\pm 2, 4, 8 \cdot 10^n$ ($n = -1, 0, 1, 2, 3$) sowie 145 und $51100 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$. Das Polarisationsmuster aller elektronischen Schalen des Sc-Atoms wird von der Deformationsdichte mit sphärisch-gemittelten ISA als Referenz für ScF (c) und ScI (d) aufgelöst. Konturwerte bei $\pm n \cdot 0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ($n = 1, 2, \dots, 19$). Positive Konturwerte rot durchgezogen, negative Konturwerte blau gestrichelt in allen Abbildungen. Die Knotenflächen des Operators \hat{X}_{zz}^{Sc} sind durch die Konturen in lila verdeutlicht sowie dessen Vorzeichen angegeben. In den Abbildungen (c) und (d) werden zusätzlich die Minima der ELF angegeben (grüne Linie), die die Schalenstruktur des Sc-Atoms auflösen.

der Funktion $L(\mathbf{r})$ darstellen (siehe Abbildung 5.4 a bzw. b), die durch ihre geometrische Interpretation (Gleichung 2.23) auf den Unterschied zwischen der Elektronendichte von dem jeweiligen Mittelwert zurückgeführt werden kann. Dabei zeigt sich für beide Verbindungen qualitativ das gleiche Polarisationsmuster wie für 1, welches in der Valenzschale aus einer starken *trans*-LICC, einer schwächeren BCC und einer Torus-förmigen LICC besteht. Dabei ist letztere mit einem Wert von $147 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ für beide Verbindungen die schwächste Ladungskonzentration in der Valenzschale des Sc-Atoms, was sich mit dem negativen Vorzeichen des EFG korrelieren lässt: Die Beiträge der *t*-LICC befinden sich in dem Bereich, in dem der EFG-Operator ein positives Vorzeichen liefert (dessen Knotenflächen sind in Abbildung 5.4 durch die violetten Konturen veranschaulicht). Diese Beiträge werden aber durch die negativen Beiträge, die entlang der Sc-X-Achse liegen, überkompensiert, was durch die starke *trans*-LICC bei $243 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ und die BCC bei $170 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ in ScF verdeutlicht wird. Die gleichen Argumente gelten für die Erklärung des Vorzeichens in ScI, nur dass der Unterschied zwischen der Stärke der *t*-LICC ($147 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$) und der BCC ($213 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$) bzw. *trans*-LICC ($284 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$) noch stärker ausgeprägt ist.

Das gleiche Verhalten lässt sich auch aus der Deformationsdichte $\Delta\rho(\mathbf{r})$ ablesen (siehe Abbildung 5.4c für ScF und d für ScI), für deren Berechnung sphärisch-gemittelte iterierte Stockholder-Atome als Referenz verwendet wurden (siehe Abschnitt 2.2.2 und 3.1.3). Bei Abständen, die der Valenzschale in der ELF (markiert durch die grünen Kreise) entsprechen, zeigt sich dort jeweils ein Maximum auf der *trans*-Seite, welches mit der Bildung der *trans*-LICC in $L(\mathbf{r})$ verknüpft werden kann. Das Maximum in der Deformationsdichte besitzt bei ScI mit $1.92 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ einen höheren Wert als in ScF ($1.25 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$), wobei der positive Wert anzeigt, dass dort mehr Elektronendichte als im Mittel bei gleichem Abstand akkumuliert ist. Dies geschieht ebenfalls auf der *cis*-Seite, wobei nur in der Valenzschale von ScI ein lokales Maximum ($0.90 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) aufgelöst werden kann. Die Beiträge des Torus lassen sich in der Valenzschale zwar als lokales Maximum auflösen, dieses befindet sich aber bei negativen Werten der Deformationsdichte, was bedeutet, dass im Bereich des Torus weniger Elektronendichte als im Mittel vorhanden ist. Berücksichtigt man noch das Vorzeichen des EFG-Operators in der Ortsdarstellung, so wird aus der positiven Deformationsdichte entlang der Sc-X-Achse ein negativer Beitrag zum EFG, der durch die negativen Beiträge der Deformationsdichte des Torus verstärkt wird. Damit lässt sich mit der Deformationsdichte analog zu $L(\mathbf{r})$ das Vorzeichen des EFG erklären. Allerdings zeigt auch die Deformationsdichte ei-

ne stärkere Polarisierung der Valenzschale des ScI im Vergleich zu ScF, wie es bereits durch die einfache Argumentation über die Elektronegativitäten erwartet wurde und im Widerspruch zu dem Verlauf des EFGs entlang der Serie 5 steht.

Um den elektronischen Beitrag der Valenzschale quantifizieren zu können, wurde die Gesamtelektronendichte zusätzlich zu ihren atomaren Beiträgen auch in die einzelnen elektronischen Schalen des Sc-Atoms partitioniert. Als Grundlage hierfür wurden die näherungsweise sphärisch-symmetrischen Schalengrenzen aus den Minima der ELF in einem Abstand von 0.0629334(5) und 0.30131(5) Å zum Sc-Atom verwendet (siehe grüne Konturen in Abbildung 5.4 c und d bzw. Abschnitt 7.3 für weitere Details), um den Beitrag zum EFG schalenweise zu bestimmen. Damit zeigt sich, dass der Beitrag der Valenzschale in ScI zum EFG (-0.34 au) in der Tat betragsmäßig größer ist bei ScF (-0.18 au), wie man es auf Grund des Polarisationsmusters der Valenzschale erwartet. An dieser Stelle sei bereits darauf hingewiesen, dass es sich beim EFG in der Verbindung 5 um eine Größe handelt, deren Verhalten weder quantitativ noch qualitativ mit der Elektronendichteverteilung im Valenzbereich erklärt werden kann. Zum Verständnis dieser Größe müssen explizit die inneren elektronischen Schalen einbezogen werden, da diese für das Verhalten des EFGs innerhalb dieser Serie verantwortlich sind. Betrachtet man den Beitrag der zweiten elektronischen Schale zum EFG (siehe unten in Tabelle 5.1), so besitzt diese mit Werten von -0.09 au für ScI bzw. -0.23 au für ScF bereits den richtigen qualitativen Trend, den man auf Grund des gesamten EFGs erwartet, nämlich dass der EFG von ScF betragsmäßig größer ist als in ScI. Innerhalb der Serie 5 stellt es sich so dar, dass sich der Trend der elektronischen Beiträge der zweiten und der dritten Schale näherungsweise kompensieren und der Unterschied des gesamten EFGs auf den Unterschied in der ersten Schale (-0.79 für ScI bzw. -0.99 au für ScF) zurückgeführt werden kann.

Dieses Verhalten lässt sich nun mit der Topologie der Elektronendichteverteilung bei subatomarer Auflösung korrelieren, wie zunächst anhand von $L(\mathbf{r})$ (Abbildung 5.4a und b) gezeigt werden soll. Beide Verbindungen ScF und ScI zeigen in der zweiten Schale qualitativ das gleiche Polarisationsmuster wie die Verbindung 1, das aus einer BCC(2), einer auf die *trans*-Seite verschobenen Torus-förmigen LICC (*t*-LICC(2)) und aus einer Ladungsverarmungszone auf der *trans*-Seite des Liganden (*trans*-CD(2)) besteht. Während die *t*-LICC(2) bei beiden Verbindungen den gleichen Wert (51234 eÅ^{-5}) besitzt, treten sowohl die BCC(2) als auch die *trans*-CD(2) in ScF (52680 bzw. 50198 eÅ^{-5}) bei höheren Werten auf als bei ScI (51788 bzw. 49981 eÅ^{-5}). Durch die angulare Struktur des EFG-Operators liefert

die stärkere Ladungskonzentration entlang der Sc-X-Achse einen negativen Beitrag der zweiten Schale zum EFG, wie sich auch an Hand der Werte in Tabelle 5.1 zeigt. Durch die stärkere Ladungskonzentration entlang dieser Achse in ScF im Vergleich zum ScI lässt sich der betragsmäßig größere Beitrag der zweiten Schale in ScF zum EFG (im Vergleich zum ScI) erklären.

Die Größe bzw. das Vorzeichen des elektronischen Beitrags der zweiten Schale zum EFG (zwischen dem ersten und dem zweiten grünen Kreis in Abbildung 5.4 c und d) lassen sich analog zu oben auch mit Hilfe der Deformationsdichte verstehen, die für beide Verbindungen aus einem Maximum auf der *cis*-Seite, einem torusförmigen Maximum und einem Minimum auf der *trans*-Seite besteht. Am stärksten ausgeprägt ist das Maximum auf der *cis*-Seite, welches bei Werten von $1.65 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in ScF bzw. $1.24 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in ScI auftritt. Das Minimum auf der *trans*-Seite tritt dagegen in ScF ($-0.90 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) bei niedrigeren Absolutwerten als in ScI ($-0.95 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) auf, was für einen betragsmäßig größeren Beitrag des axialen Bereichs des EFG-Operators in ScF als in ScI hindeutet. Dies wird zusätzlich durch die Beiträge des Torus zum EFG verstärkt, welcher in ScF ($0.13 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) schwächer ausgeprägt ist als in ScI ($0.28 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) und somit einen geringeren positiven Beitrag zum EFG leistet.

Der Vorteil der Diskussion der Deformationsdichte zeigt sich in einem Abstand zum Sc-Atom, welcher der ersten Schale der ELF entspricht. Während $L(\mathbf{r})$ (Abbildung 5.4 a und b) das Polarisationsmuster der ersten Schalen nicht als lokale Extremstellen auflösen kann, wird dieses in der Deformationsdichte (Abbildung 5.4 c und d) sichtbar. Dort zeigt sich in beiden Verbindungen ein Dipol, der entlang der Sc-X-Achse orientiert ist. Dabei ist auf der *trans*-Seite deutlich mehr Elektronendichte im Vergleich zum mittleren Wert bei diesem Abstand akkumuliert als auf der *cis*-Seite fehlt, wodurch das negative Vorzeichen des elektronischen Beitrags der ersten Schale zum EFG zu Stande kommt. Da das Maximum in der ersten elektronischen Schale des Sc-Atoms in ScF ($1.12 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) deutlich stärker ausgeprägt ist als in ScI ($0.78 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$), liefert jene in Einklang zu den Werten in Tabelle 5.1 einen betragsmäßig signifikant größeren Beitrag zum EFG. Somit kann sowohl das Vorzeichen als auch der Trend des Betrags des EFGs innerhalb der Serie 5 mit Hilfe der Elektronendichteverteilung der inneren elektronischen Schalen verstanden werden, was durch die alleinige Betrachtung der Valenzschale nicht möglich ist.

Da der EFG direkt von der Elektronendichteverteilung abhängt, kann er prinzipiell aus einer mit Hilfe eines MP-Modells experimentell bestimmten Elektronendichteverteilung berechnet werden. Durch die empfindliche Abhängigkeit des EFG von der Elektronendichte nahe an der Atomposition liegt zunächst der Ver-

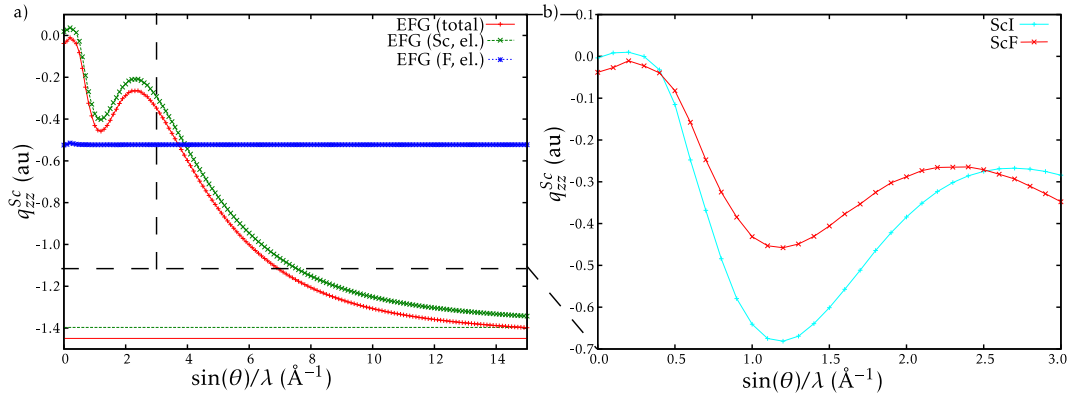


Abbildung 5.5: Auswirkung der maximalen Auflösung der berechneten Strukturfaktoren auf den EFG, welcher aus der Elektronendichteverteilung $\rho_{\sin(\theta)/\lambda}$ bestimmt wird. (a) q_{zz}^{Sc} von ScF (rot), dessen elektronischen Beiträge des Sc- (grün) und des F-Atoms (blau) nach der Becke-Partitionierung sowie die jeweiligen Werte bei unendlicher Auflösung, d.h. direkt aus der Elektronendichteverteilung bestimmt, im Bereich von 0 bis 15 \AA^{-1} . (b) q_{zz}^{Sc} von ScF (rot) und ScI (türkis) zwischen 0 und 3 \AA^{-1} (b).

dacht nahe, dass der EFG nicht aus einem HC-Modell, welches lediglich den Valenzbereich asphärisch beschreibt, berechnet werden kann. Bei der Verwendung eines EHC, das alle elektronischen Schalen asphärisch modelliert, sollte eine akkurate Bestimmung des EFG aus einer experimentellen Ladungsdichtestudie möglich sein. Diese These lässt sich aber nur schwer überprüfen, da die mit Laborequipment experimentell zugänglichen Auflösungen ($\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{\AA}^{-1}$) nur ausreichen, um die zweite und dritte Schale des Sc-Atoms asphärisch verfeinern zu können, was zum Beispiel die Verfeinerung von **1** in Abschnitt 3 zeigt. Daher soll im Folgenden die Frage betrachtet werden, welche Auflösung im reziproken Raum notwendig bzw. welche Wellenlänge der Röntgen-Strahlung maximal erlaubt ist, um die Beiträge der ersten Schale des Sc-Atoms in ScF messen bzw. modellieren zu können.

Die Grundlage für die Diskussion der Auflösungsabhängigkeit des EFGs liefert die auflösungsabhängige Elektronendichte $\rho_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ (siehe Abschnitt 3.2.1). Aus dieser Elektronendichte $\rho_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ lässt sich für diverse Auflösungen im reziproken Raum der EFG berechnen, wie es in Abbildung 5.5a für das System ScF gezeigt wird. Bei niedrigen Auflösungen besitzt der EFG Werte nahe null, da noch keine Informationen über die asphärische Elektronendichteverteilung um das Sc-Atoms

in den Strukturfaktoren enthalten sind. Der gesamte Wert des EFG stammt somit aus der nicht vollständigen Kompensation der elektronischen und der Kernbeiträge des Liganden (siehe oben), was der Unterschied zwischen dem gesamten EFG (rot) und den elektronischen Beiträgen des Sc-Atoms zum EFG (grün) verdeutlicht. Dieser Unterschied ist bereits auf dem Niveau des IAM vorhanden und bleibt über den kompletten Auflösungsbereich unverändert. Ebenso weist der elektronische Beitrag des Liganden zum EFG (blau) keine Auflösungsabhängigkeit auf und hängt damit nicht von der asphärischen Elektronendichteverteilung nahe des Liganden ab.

Betrachtet man den Verlauf des EFGs mit steigender Auflösung, so fällt dieser zunächst ab und erreicht bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ ein Minimum mit -0.46 au (siehe Tabelle 5.1). Anschließend steigt der EFG an, bis er bei $\sin(\theta)/\lambda < 2.4 \text{ \AA}^{-1}$ ein lokales Maximum bei einem Werte von -0.26 au erreicht. Bei höheren Auflösungen fällt der EFG monoton ab und nähert sich dem bei unendlicher Auflösung bestimmten Wert an. Doch selbst bei den höchsten betrachteten Auflösungen ($\sin(\theta)/\lambda < 15 \text{ \AA}^{-1}$) ist der EFG noch nicht vollständig konvergiert, auch wenn die Abweichung bereits gering ist (etwa 0.05 au).

Somit zeigt sich, dass man bis etwa $\sin(\theta)/\lambda < 10 \text{ \AA}^{-1}$ die Strukturfaktoren bestimmen müsste, um eine Abweichung von weniger als 10% zum EFG bei unendlicher Auflösung zu erhalten. Ein solcher Auflösungsbereich ist weder mit Labor-equipment noch an Synchrotrons zugänglich, weshalb eine quantitative experimentelle Bestimmung des EFGs aus der Elektronendichte auf dem heutigen Stand der Technik wahrscheinlich nicht möglich ist. Betrachtet man allerdings nur die qualitativen Trends der Serie 5 wiederum an den beiden Systemen ScF (rot) und ScI (türkis), so stellt sich die Situation bereits vielversprechender dar (siehe Abbildung 5.5). Bei Auflösungen von $\sin(\theta)/\lambda < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$, die der unteren Grenze von experimentellen Ladungsdichtestudien entsprechen, werden für ScI niedrigere Werte des EFGs vorhergesagt als für ScF. Bei solchen Auflösungen wird üblicherweise ein HC-Modell verfeinert, wodurch diese Situation in gewisser Weise den EFG widerspiegelt, der nur aus den Beiträgen der Valenzschale zum EFG bestimmt wird, und ScI dort größere Absolutwerte besitzt als ScF. Bei steigender Auflösung durchläuft der EFG für beide Verbindungen ein Minimum bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ und steigt anschließend wieder. Wie bereits diskutiert erreicht der EFG in ScF bei $\sin(\theta)/\lambda < 2.4 \text{ \AA}^{-1}$ ein Maximum und fällt anschließend monoton, bis er gegen den Wert bei unendlicher Auflösung konvergiert. In ScI erreicht der EFG aber erst bei einer größeren Auflösung ($\sin(\theta)/\lambda < 2.8 \text{ \AA}^{-1}$) sein Maximum, wodurch ScI in die-

sem Bereich einen größeren EFG besitzt als ScF. Dies entspricht bereits der Situation, wie sie bei unendlicher Auflösung auftritt. Somit kann der Trend des EFGs entlang der Serie bei einer im Vergleich zu einer quantitativen Bestimmung geringen Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda < 3.0 \text{ \AA}^{-1}$ richtig vorhergesagt werden und wäre damit prinzipiell durch Ladungsdichtestudien mit Synchrotron-Strahlung bestimmbar. Allerdings sollte es Gegenstand zukünftiger Studien sein, zu überprüfen, ob der qualitativ richtige Trend auch für andere Verbindungen in den Strukturfaktoren im experimentell zugänglichen Bereich enthalten ist.

Nachdem die Möglichkeit der Rekonstruktion des EFG aus den Strukturfaktoren diskutiert wurde, soll nun darauf eingegangen werden, was die Ursache für den Verlauf des EFGs bei steigender Auflösung im reziproken Raum darstellt. Um das Verhalten des EFGs aufzuklären, werden die Größen $L_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ und $\Delta\rho_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ bestimmt, die beide sensitiv auf die Auflösung im reziproken Raum reagieren. Die Funktion $L_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ wurde bereits in Abschnitt 3 für **1** diskutiert, allerdings wird im Folgenden sowohl die Ableitung des IAM als auch die der Differenzfourier-Synthese analytisch durchgeführt. Bei der Berechnung von $\Delta\rho_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ werden zunächst sphärisch-gemittelte ISA (siehe Abschnitt 2.2.2 und 3.1.3) an die auflösungsabhängige Elektronendichte $\rho_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ konvergiert, die anschließend als Referenz für die Berechnung der Deformationsdichte herangezogen werden. Diese beiden Funktionen wurden für Auflösung $\sin(\theta)/\lambda < 1.2 \text{ \AA}^{-1}$, bei der der EFG ein lokales Minimum bezüglich der Auflösung besitzt, $\sin(\theta)/\lambda < 2.4 \text{ \AA}^{-1}$, also dem lokalen Maximum und $\sin(\theta)/\lambda < 5.0 \text{ \AA}^{-1}$ berechnet.

Betrachtet man zunächst $L_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ (siehe Abbildung 5.6), so zeigt sich bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ (a), $\sin(\theta)/\lambda < 2.4 \text{ \AA}^{-1}$ (b) und $\sin(\theta)/\lambda < 5.0 \text{ \AA}^{-1}$ (c) bereits das qualitativ richtige Polarsationsmuster, wie man es in $L(\mathbf{r})$, also bei unendlicher Auflösung, in der Valenzschale beobachtet (siehe Abbildung 5.4a). Selbst bei der niedrigsten betrachteten Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda < 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ zeigt (sich) bereits eine gute quantitative Übereinstimmung und die größte Abweichung einer CC beträgt 16 e\AA^{-5} für die *trans*-LICC (259 e\AA^{-5} in $L_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ bzw. 243 e\AA^{-5} in $L(\mathbf{r})$). Auch die relative Stärke der CCs, nämlich dass die BCC stärker ausgeprägt ist als der Torus, wird bereits bei vergleichsweise niedrigen Auflösungen korrekt vorhergesagt. Die Stärke der CCs der Valenzschale nähert sich bei steigender Auflösung immer weiter (wenn auch nicht monoton) dem eigentlichen Wert an und zeigt bereits bei $\sin(\theta)/\lambda < 5.0 \text{ \AA}^{-1}$ eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten bei unendlicher Auflösung (maximale Abweichung von 2 e\AA^{-5} bei der BCC). Die gute Übereinstimmung zeigt sich ebenfalls in den schalenweisen Beiträgen des EFG, die analog

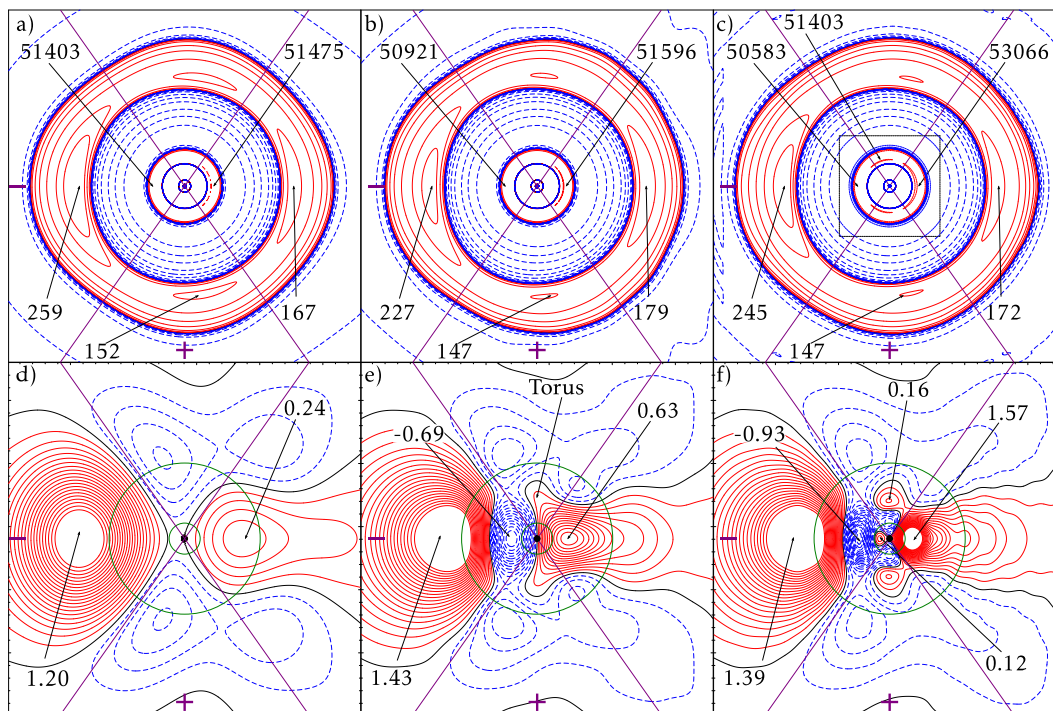


Abbildung 5.6: $L_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ zeigt die Abhängigkeit des Polarisationsmusters der zweiten und dritten elektronischen Schale des Sc-Atoms (jeweils im Zentrum) in ScF von der maximalen Auflösung $\sin(\theta)/\lambda = 1.2$ (a), 2.4 (b) und 5.0 \AA^{-1} (c) im reziproken Raum, wobei sich der Ligand $X = \text{F}$ auf der rechten Seite des Sc-Atoms außerhalb des gezeigten Bereichs befindet. Konturwerte bei $\pm 2, 4, 8 \cdot 10^n \text{ e\AA}^{-5}$ ($n = -1, 0, 1, 2, 3$) sowie 145 und 51450 e\AA^{-5} (a,b) bzw. 145 und 51200 e\AA^{-5} (c). Durch das stärker werdende numerische Rauschen der Fourier-Transformation bei hohen Auflösungen wurde die Darstellung im Valenzbereich von (c) durch die Verwendung eines gleitenden Mittelwertes geglättet, während in der zweiten Schale wie in (a) und (b) $L_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ ohne Glättung dargestellt wird. Die Deformationsdichte der auflösungsabhängigen Elektronendichte $\rho_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ mit sphärisch-gemittelten ISA als Referenz, welche jeweils für die maximalen Auflösungen $\sin(\theta)/\lambda = 1.2$ (d), 2.4 (e) und 5.0 (f) \AA^{-1} konvergiert wurden, offenbart, ab welchen Auflösungen sich alle elektronischen Schalen darstellen lassen. Für einen Vergleich mit der Deformationsdichte bei unendlicher Auflösung sowie für die Definition der Konturwerte und der weiteren Konturen, siehe Abbildung 5.4.

Tabelle 5.2: Beiträge der einzelnen durch die ELF definierten elektronischen Schalen von ScF und ScI zum EFG q_{zz}^{Sc} (in au) bei unendlicher Auflösung, d.h. direkt aus der Elektronendichte berechnet, und bei unterschiedlichen maximalen Auflösungen $\sin(\theta)/\lambda$ (in \AA^{-1}) im reziproken Raum für ScF.

Verbindung	ScI		ScF		
$\sin(\theta)/\lambda$	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	1.2	2.4	5.0
total	-1.22	-1.45	-0.46	-0.26	-0.83
Sc	-1.22	-1.40	-0.40	-0.21	-0.78
3. Schale ^a	-0.34	-0.18	-0.17	-0.18	-0.18
2. Schale	-0.09	-0.23	-0.22	-0.05	-0.24
1. Schale	-0.79	-0.99	-0.01	0.02	-0.36

^a Definiert als der Unterschied zwischen dem Beitrag des Sc-Atoms nach der Becke-Partitionierung und den Beiträgen der beiden innersten Schalen.

zu denen bei unendlicher Auflösung partitioniert werden. Nur der Beitrag der Valenzschale bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ weicht mit -0.17 au leicht von dem eigentlichen Wert (-0.18 au) ab, welcher sowohl bei $\sin(\theta)/\lambda < 2.4 \text{ \AA}^{-1}$ und $\sin(\theta)/\lambda < 5.0 \text{ \AA}^{-1}$ vorhergesagt wird (siehe Tabelle 5.1).

Diese gute Übereinstimmung der Beiträge der Valenzschale zum EFG lässt sich auch in der Deformationsdichte $\Delta\rho_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ ablesen, deren größte Akkumulation der Elektronendichte das Maximum auf der *trans*-Seite in Abständen, die der Valenzschale entsprechen, darstellt. Dessen Wert nähert sich von 1.20 e\AA^{-3} bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ (d) ausgehend über 1.43 e\AA^{-3} bei $\sin(\theta)/\lambda < 2.4 \text{ \AA}^{-1}$ (e) dem tatsächlichen Wert von 1.39 e\AA^{-3} an, der bei $\sin(\theta)/\lambda < 5.0 \text{ \AA}^{-1}$ (f) erreicht wird. Somit lässt sich sowohl die Deformation der Elektronendichte in der Valenzschale als auch dessen Beitrag zum EFG schon bei moderaten Auflösungen im reziproken Raum quantitativ korrekt bestimmen.

Eine solch gute Übereinstimmung ist für die zweite Schale bereits ungemein schwerer zu erreichen und zeigt eine wesentlich deutlichere Abhängigkeit von der Auflösung. Bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ zeigt sich in $L_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ (Abbildung 5.6a) als einzige Ladungskonzentration die BCC(2), die mit einem Wert von 51475 e\AA^{-5} aber unter Berücksichtigung der hohen Absolutwerte kaum von der *trans*-CD(2) (51403 e\AA^{-5}) unterschieden werden kann. Die Ursache für diesen geringen Unterschied lässt sich besser in der Deformationdichte (Abbildung 5.6e) ablesen, die ein Maximum auf der *cis*-Seite mit einem Wert von 0.24 e\AA^{-3} zeigt. Dabei handelt es sich

um die einzige lokale Extremstelle im Bereich der zweiten Schale, die aber auf Grund des relativ großen Abstand zum Sc-Atom in $L_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ fast nicht abgebildet wird.

Bei höheren Auflösungen wie $\sin(\theta)/\lambda < 2.4 \text{ \AA}^{-1}$ ist dies nicht mehr der Fall und das Maximum in $\Delta\rho_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ (Abbildung 5.6e) befindet sich bei einem Abstand, der deutlich besser mit dem der Ladungskonzentration der zweiten Schale in $L_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ übereinstimmt. Neben der Verschiebung des Maximums auf der *cis*-Seite steigt dessen Wert deutlich auf 0.63 e\AA^{-3} an. Des weiteren bildet sich das Minimum auf der *trans*-Seite heraus, welches mit -0.36 e\AA^{-3} den tatsächlichen Wert (-0.90 e\AA^{-3}) noch deutlich unterschätzt. Der Torus der zweiten Schale wird dagegen noch nicht als lokales Maximum aufgelöst, aber es zeigen sich erste Hinweise für die Akkumulation der Elektronendichte in diesem Bereich. Trotzdem wird der Torus der zweiten Schale in $L_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ (Abbildung 5.6b) bei $\sin(\theta)/\lambda < 2.4 \text{ \AA}^{-1}$ noch nicht angezeigt. Dafür ist der Unterschied der Stärke der BCC(2) (51596 e\AA^{-5}) und der *trans*-CD(2) (50921 e\AA^{-5}) deutlicher ausgeprägt und kann besser dargestellt werden.

Bei einer Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda < 5.0 \text{ \AA}^{-1}$ lassen sich in $L_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ (Abbildung 5.6c) alle Ladungskonzentrationen sowie die Ladungsverarmungszone auf der *trans*-Seite auflösen, auch wenn die quantitative Übereinstimmung mit den eigentlichen Werten noch nicht so gut ist wie in der Valenzschale. So wird die Stärke aller Ladungskonzentrationen (BCC(2) bei 53066, *t*-LICC(2) bei 51403 und *trans*-CD(2) bei 50583 e\AA^{-5}) im Vergleich zu den Werten bei unendlicher Auflösung (BCC(2) bei 52680, *t*-LICC(2) bei 51234 und *trans*-CD(2) bei 50198 e\AA^{-5}) überschätzt, wenngleich die relative Stärke der CCs bzw. CDs richtig wiedergegeben wird. Dies ist auch der Fall, wenn man die Deformationsdichte (Abbildung 5.6f) betrachtet. Da die Extremstellen in der Deformationsdichte nicht bei einem bestimmten Abstand auftreten müssen, zeigt sich eine deutlich bessere Übereinstimmung der Werte von dem Maximum auf der *cis*-Seite (1.57 e\AA^{-3}), dem Torus (0.16 e\AA^{-3}) und dem Minimum auf der *trans*-Seite (-0.93 e\AA^{-3}) mit den entsprechenden Werten bei unendlicher Auflösung (1.65 , 0.13 bzw. -0.90 e\AA^{-3}). Neben dem qualitativ richtigen Polarisationsmuster der zweiten Schale zeigen sich in der Deformationsdichte bei $\sin(\theta)/\lambda < 5.0 \text{ \AA}^{-1}$ bereits erste Anzeichen des Polarisationsmusters der ersten Schale, welches aus einem Dipol entlang der Sc-F-Achse besteht. Das Maximum auf der *trans*-Seite (0.12 e\AA^{-3}) unterschätzt den Wert bei unendlicher Auflösung (1.12 e\AA^{-3}) aber noch deutlich.

Die Veränderung des Polarisationsmusters der inneren elektronischen Schalen in

dem betrachteten Auflösungsbereich zeigt einen direkten Einfluss auf deren Beiträge zum EFG (siehe Tabelle 5.1). Die erste Schale liefert nur bei $\sin(\theta)/\lambda < 5.0 \text{ \AA}^{-1}$ einen signifikanten Beitrag zum EFG (-0.36 au), auch wenn der Wert bei unendlicher Auflösung noch deutlich unterschätzt wird. Der nicht-monotone Verlauf des gesamten EFGs (siehe Abbildung 5.5) lässt sich dagegen auf die Beiträge der zweiten Schale zurückführen. Bei einer Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda < 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ liefert nur das Maximum auf der *cis*-Seite einen auf Grund der angularen Struktur des Operators negativen Beitrag zum EFG, der zu einem Wert von -0.22 au für den Beitrag der zweiten Schale zum EFG führt. Die Beiträge dieses Maximums zum EFG nehmen bei steigender Auflösung zwar zu, werden aber von dem sich bildenden Minimum auf der *trans*-Seite sowie dem Torus, welche beide positive Beiträge zum EFG liefern, kompensiert. Diese zusätzlichen Beiträge führen bei $\sin(\theta)/\lambda < 2.4 \text{ \AA}^{-1}$ zu einer fast vollständigen Kompensation und damit einem sehr geringen Beitrag der zweiten Schale zum EFG (-0.05 au), was sich auch an dem lokalen Maximum in Abbildung 5.5 ablesen lässt. Bei noch größerer Auflösung nimmt die quantitative Übereinstimmung der Deformationsdichte $\Delta\rho_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ mit der bei unendlicher Auflösung und damit auch der Beiträge der zweiten Schale zum EFG zu. Während der gesamte EFG auf Grund der einsetzenden Beiträge der ersten Schale in dem Bereich um $\sin(\theta)/\lambda < 5.0 \text{ \AA}^{-1}$ monoton fällt, so nähert sich der Beitrag der zweiten Schale des EFGs (-0.24 au) dem Wert bei unendlicher Auflösung an (-0.23 au).

Abschließend soll noch geklärt werden, inwiefern die Verfeinerung zusätzlicher elektronischer Schalen im Rahmen eines EHC-Modells die Genauigkeit des bestimmten EFGs beeinflusst. Da für das Modellsystem **1** nur die zweite und dritte, aber nicht die erste elektronische Schale des Sc-Atoms bei experimentell zugänglichen Auflösungen verfeinert werden konnte (siehe Abschnitt 3.2), sind Übergangsmetallverbindungen nicht für eine quantitative Beschreibung des EFGs durch ein EHC-Modell geeignet. Daher wird der Einfluss des zusätzlichen MP-Satzes im Rahmen eines EHC-Modells für das Molekül N_2 bestimmt, für das bereits bei $\sin(\theta)/\lambda < 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ etwa 88% des EFGs in den Strukturfaktoren enthalten sind. [445]

Um die Übereinstimmung des EFGs eines MP-Modells mit dem Wert bei unendlicher Auflösung zu zeigen, wurde ein HC- und ein EHC-Modell bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ verfeinert. Während bei erstem nur die Deformationen der Valenzschale modelliert werden, wird bei letzterem auch die Deformation der ersten Schale explizit beschrieben. Bei dieser Auflösung weicht der aus den Strukturfaktoren bestimmte EFG nur um ca. 22 % vom exakten Wert ab, was durch den EFG von -0.93

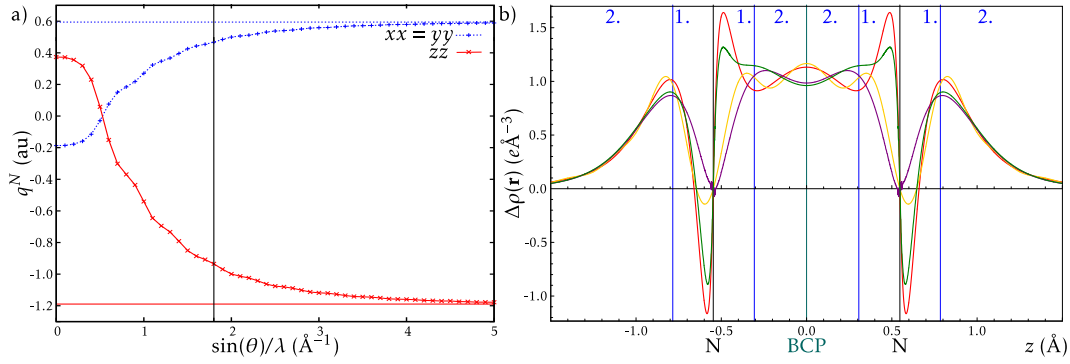


Abbildung 5.7: (a) Abhängigkeit der Eigenwerte $q_{xx}^N = q_{yy}^N$ (blau) und q_{zz}^N (rot) in N_2 von der Auflösung im reziproken Raum (gegeben durch $\sin(\theta)/\lambda$), wie sie die Größe $\rho_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ wiedergibt. (b) Deformationsdichte entlang der N-N-Achse in N_2 mit sphärisch-gemittelten ISA als Referenz, die an die Elektronendichte DFT-Rechnung (rot), des HC- (lila) und des EHC-Modells (grün) sowie $\rho_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ (gelb) konvergiert wurden. Die Grenzen der elektronischen Schalen (blau), wie sie durch die Minima in der ELF angezeigt werden, der BCP als Grenze zwischen den beiden Atomen sowie die Positionen der Atome sind durch vertikale Linien verdeutlicht.

au aus $\rho_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ (siehe Abbildung 5.7a) im Vergleich zu -1.19 au bei unendlicher Auflösung abgelesen werden kann. Dabei nimmt der Wert von q_{zz}^N (rot), der einen betragsmäßig doppelt so großen Wert besitzt wie die Eigenwerte $q_{xx}^N = q_{yy}^N$ (blau), über den gesamten betrachteten Bereich monoton ab und nähert sich bei Werten von $\sin(\theta)/\lambda < 5.0 \text{ \AA}^{-1}$ dem tatsächlichen Wert an. Dadurch unterscheidet sich der Verlauf deutlich von dem bei ScF, bei dem lokale Extremstellen auftreten. Lediglich bei niedrigen Auflösungen wird das falsche Vorzeichen des EFGs vorhergesagt, was aber bereits bei Auflösungen von $\sin(\theta)/\lambda < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ nicht mehr der Fall ist.

Bei der betrachteten Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ zeigt sich eine gute Übereinstimmung des EFGs aus $\rho_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ mit dem eigentlichen Wert, was sich auch aus der Deformationsdichte mit sphärisch-gemittelten ISA als Referenz ablesen lässt (Abbildung 5.7b). In der Valenzschale zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Deformationsdichte bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ (gelb) mit der bei unendlicher Auflösung (rot), was sich zum Beispiel an der geringen Abweichung am BCP ablesen lässt, wo beide Funktionen ein Maximum entlang des eindimensionalen Schnittes zeigen. In der ersten Schale des N-Atoms zeigt sich bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ bereits das qualitativ richtige Verhalten, nämlich ein Dipol, der sein Maximum auf der

dem zweiten N-Atom zugewandten Seite besitzt. Die Stärke der Extremstellen wird aber bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ noch deutlich unterschätzt, was zu der verbleibenden Abweichung des EFGs führt.

Betrachtet man dagegen die Deformationsdichte des HC-Modells, so zeigen sich im kernnahen Bereich keine lokalen Extremstellen. Die Deformationsdichte nähert sich in diesem Bereich monoton dem Wert an der Atomposition an, was aus der Verwendung von knotenlosen Radialfunktionen bei der MP-Entwicklung stammt. Dafür ist die Übereinstimmung des EFGs des HCs (-1.03 au) mit dem Wert bei unendlicher Auflösung (-1.19 au) erstaunlich gut und die Abweichung ist geringer als die des EFGs, der aus $\rho_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ berechnet wurde. Der Grund für diese zufällige gute Übereinstimmung liegt im Verhalten der Deformationsdichte auf der *trans*-Seite zum zweiten N-Atom. Für das HC ist die Deformationsdichte dort durchgängig positiv, was auf Grund der angularen Struktur des EFG-Operators zu einem negativen Beitrag führt. Bei allen anderen gezeigten Deformationsdichten, also auch für $\Delta\rho_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$, führen die negativen Werte zu einem positiven Beitrag zum EFG und somit zu einer teilweisen Kompensation der Beiträge auf der *cis*-Seite. Die Abweichung der Deformationsdichte im Bereich des BCPs spielt für den EFG eine untergeordnete Rolle, da die Beiträge auf Grund des relativ großen Abstands gering sind. Dennoch zeigt sich in diesem Bereich eine Abweichung der Deformationsdichte und an Stelle des lokalen Maximums am BCP zeigt sich dort ein Minimum, das sich zwischen zwei Maxima, die näher an den Atompositionen auftreten, befindet. Eine solche Abweichung ist vermutlich auf die Verwendung eines radialen Skalierungsparameters κ' für alle Multipole zurückzuführen, weshalb das Modell nicht genug Flexibilität zur Beschreibung der Elektronendichte besitzt. Dagegen kann ausgeschlossen werden, dass die Abweichung auf Grund der begrenzten Auflösung zu Stande kommt, da $\Delta\rho_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ das richtige Verhalten zeigt. Auch eine Beeinflussung der Parameter des Valenzatoms im HC-Modell durch die Elektronendichteverteilung nahe der Atomposition trägt nicht zu dieser Abweichung bei, da sich für das EHC-Modell ebenfalls der gleiche Verlauf der Deformationsdichte im Valenzbereich zeigt. Allerdings wird hier der Dipol in der ersten Schale des N-Atoms durch das zusätzliche Pseudoatom beschrieben, was zu einer guten Übereinstimmung der Deformationsdichte des EHC-Modells mit dem eigentlichen Wert führt. Dabei nimmt die Deformationsdichte deutlich höhere Werte als $\Delta\rho_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ an, was sich auch in der guten Übereinstimmung des EFGs des EHC (-1.17 au) im Vergleich zum tatsächlichen Wert (-1.19 au) widerspiegelt.

Somit konnte gezeigt werden, dass sich der EFG aus der Elektronendichte eines

MP-Modells bestimmen lässt, also das Modell prinzipiell genug Flexibilität besitzt. Dafür ist es aber notwendig, alle elektronischen Schale im Rahmen eines EHC asphärisch zu beschreiben. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass bereits geringere Auflösungen als durch $\rho_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ vorhergesagt ausreichen können, um den EFG quantitativ zu bestimmen. Dabei muss die Auflösung lediglich hoch genug sein, um alle elektronische Schale stabil verfeinern zu können und die Abweichung vom tatsächlichen Wert des EFGs wird durch die Extrapolation des Multipolmodells zu unendlicher Auflösung kompensiert.

5.2 Der EFG von späten Übergangsmetallverbindungen

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt das Vorzeichen sowie die relative Größe des EFG in ScX (**5**) und dessen Zusammenhang mit der Elektronendichteverteilung speziell bei subatomarer Auflösung betrachtet wurde, soll eine vergleichbare Analyse mit dem Modellsystem CuX (**6**, X = H, F, Cl, Br, I, Li) durchgeführt werden. Im Gegensatz zu den frühen Übergangsmetallverbindungen **5** spielt nun die Wahl der Methode der quantenchemischen Rechnung eine entscheidende Rolle, wie man an dem erwarteten linearen Zusammenhang zwischen EFG und NQCC sehen kann (siehe Abbildung 5.8). Das B3LYP-Funktional steht beispielhaft für das Scheitern der meisten gängigen GGA- und globalen Hybridfunktionale der DFT bei der Vorhersage von EFGs, was bereits in der Literatur diskutiert wurde. [489] Der Grund hierfür liegt in der fehlerhaften Beschreibung der Austauschwechselwirkung im Rahmen der DFT, was man durch den Vergleich mit einer Rechnung mit dem BH&HLYP-Funktional erkennt. Bei diesem wird die Hälfte der Austauschwechselwirkung und damit ein deutlich höherer Anteil als in den meisten Hybridfunktionalen durch den exakten Wert aus der HF-Theorie beschrieben. Die Linearität zwischen NQCC und EFG wird bestätigt und der Wert des NQM (-236(19) mb) bestätigt den Literaturwert von -220(15) mb [491] sogar quantitativ recht gut. Die HF-Methode dagegen sagt einen linearen Zusammenhang zwischen NQCC und EFG voraus, allerdings wird dabei das NQM (-110(18) mb) deutlich überschätzt. Berücksichtigt man dagegen die elektronische Korrelation, wie in der MP2-Methode, so stimmt das NQM (-206(4) mb) gut mit dem Literaturwert überein. Dabei wird die Übereinstimmung noch besser, wenn der PCE bei der Beschreibung der relativistischen Effekte durch den DKH2-Hamilton-Operator korrigiert wird (-223(9) mb). Auch wenn der Wert des EFGs in **6** bezüglich der Ordnung der Störungsrechnung noch nicht konvergiert ist und es z.B. für den MP3-Hamilton-

Operator noch Abweichungen von der Linearität zwischen NQCC und EFG gibt, [489] so wird im Folgenden die Elektronendichte der MP2-Rechnung analysiert, da die gute Übereinstimmung des NQM mit den Literaturwert auf eine Verlässlichkeit der Methode hindeutet.

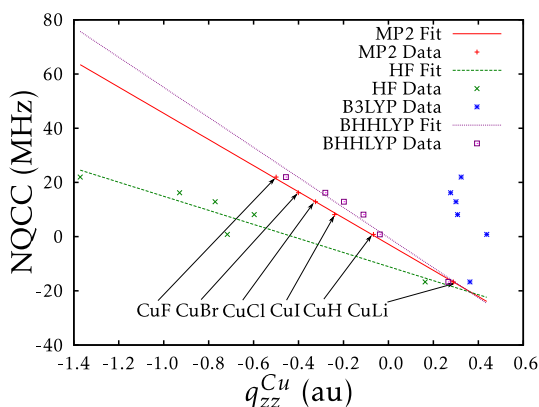


Abbildung 5.8: Bestimmung des NQM für das Cu-Atom in **6** aus experimentellen NQCCs und berechneten EFGs für unterschiedliche Näherungen.

Betrachtet man die Werte des EFG (siehe Abbildung 5.8), so liegen diese zwischen -0.50 au für CuF und +0.21 au für CuLi bzw. -0.24 au für CuI, wenn man die Analyse analog zu den Systemen **5** auf die Halogenid-Systeme beschränkt. In diesem Fall besitzt der EFG für alle vier Verbindungen ein negatives Vorzeichen, dessen Ursache im Folgenden näher beleuchtet werden soll. Des Weiteren weisen die Systeme **6** einen höheren EFG auf als ScF (-1.45 au) und ScI (-1.22 au) (siehe Abschnitt 5.1), weshalb die Polarisierung der Elektronendichteverteilung um das Cu-Atom im Vergleich zum Sc-Atom abgeschwächt sein muss.

Als eine mögliche Erklärung für die Größe des EFGs kann das Auftreten der nichtbindenden Ladungskonzentrationen in **6** in Betracht gezogen werden, die das Polarisationsmuster der Valenzschale in $L(\mathbf{r})$ oder in der Deformationsdichte mit sphärisch-gemittelten iterierten Stockholder-Atomen als Referenz dominieren (siehe Abbildung 5.9). In $L(\mathbf{r})$ zeigen sich zwei torusförmige lokale CCs in der Valenzschale des Cu-Atoms, von denen sich die stärkere auf der *cis*- (1810 $e\text{\AA}^{-5}$ in CuF bzw. 1677 $e\text{\AA}^{-5}$ in CuI) und die schwächere auf der *trans*-Seite (1667 $e\text{\AA}^{-5}$ in CuF bzw. 1596 $e\text{\AA}^{-5}$ in CuI) zum Liganden befindet. Diese sind so stark auf die jeweilige Seite verschoben, dass sie auf Grund der angularen Struktur des EFG-Operators einen negativen Beitrag zum EFG leisten. Im äquatorialen Bereich befindet sich eine Ladungsverarmungszone, die in CuF mit 1348 $e\text{\AA}^{-5}$ einen deutlich geringeren

Wert annimmt als in CuI mit $1462 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$. Entlang der Cu-X-Achse befindet sich ebenfalls eine CD, die aber sowohl mit $1451 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ in CuF bzw. $1539 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ in CuI auf der *cis*- als auch mit $1480 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ in CuF bzw. $1553 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ in CuI auf der *trans*-Seite höhere Werte besitzt als in der äquatorialen Ebene. Zusammen mit den Ladungskonzentrationen in der Valenzschale lässt sich somit das negative Vorzeichen des EFGs beider Verbindungen erklären. Des Weiteren erwartet man bereits auf Grund von $L(\mathbf{r})$ in der Valenzschale das qualitativ richtige Verhalten des EFG, denn der Unterschied zwischen der stärksten Ladungskonzentration, die einen negativen Beitrag zum EFG liefert, und der schwächsten Ladungsverarmungszone, die durch ihre Lage in der äquatorialen Ebene einen positiven Beitrag zum EFG liefert, ist mit $462 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ in CuF stärker ausgeprägt als mit $205 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ in CuI. Die stärkere Polarisierung der Valenzschale in CuF spiegelt sich nicht nur im gesamten EFG wieder, sondern wird auch von den Beiträgen dieser Schale zum EFG (-0.23 für CuF bzw. -0.15 für CuI, siehe Tabelle 5.2) bestätigt. Vergleicht man diese beiden Werte mit den EFGs in 5, so besitzen diese einen vergleichbaren Betrag in der Valenzschale des Sc-Atoms (siehe Tabelle 5.1), obwohl die Polarisierung dort größtenteils von an der Bindungsbildung beteiligten Orbitalen hervorgerufen wird und deshalb die Polarisierung schwächer ist. Durch die Lage der Ladungskonzentrationen nahe an den Knotenflächen des EFG-Operators wird der EFG offensichtlich nicht so stark von den nichtbindenden Orbitalen beeinflusst wie das Polarisationsmuster der Valenzschale, was aber nicht die Möglichkeit, den EFG qualitativ entlang der Serie 6 vorherzusagen, einschränkt. [492]

Die gleichen Erkenntnisse lassen sich auch aus der Deformationsdichte ableiten, die im Bereich der Valenzschale allerdings nur ein torusförmiges lokales Maximum auf der *cis*-Seite besitzt, während sich auf der *trans*-Seite nur ein Sattelpunkt befindet. Dennoch befindet sich im negativen Bereich des EFG-Operators in Summe ein positiver Beitrag der Deformationsdichte, was zu einem negativen Beitrag zum EFG führt. In dem Bereich, in dem der EFG-Operator ein positives Vorzeichen besitzt, weist die Deformationsdichte jeweils ein Minimum bei negativen Werten auf, was den negativen EFG zusätzlich verstärkt. Durch den Unterschied zwischen dem Maximum ($+1.34 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in CuF bzw. $+0.62 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in CuI) und dem Minimum ($-1.04 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in CuF bzw. $-0.47 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in CuI) lässt sich die stärkere Polarisierung der Valenzschale in CuF im Vergleich zu CuI ablesen, was zu einem betragsmäßig größeren Beitrag zum EFG führt.

Einen entscheidenden Grund für den kleineren Betrag des EFGs in der Serie 6 im Vergleich zu 5 lässt sich an der Deformationsdichte im Bereich der zweiten elek-

tronischen Schale ablesen, die drei lokale Extremstellen aufweist. Dabei befindet sich ein torusförmiges Maximum jeweils in der äquatorialen Ebene und liefert auf Grund der positiven Deformationsdichte in diesem Bereich ($1.15 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in CuF bzw. $0.56 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in CuI) einen positiven Beitrag zum EFG. Dieser positive EFG wird noch weiter verstärkt, da das Minimum auf der *cis*- ($-3.45 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in CuF bzw. $-1.50 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in CuI) und der *trans*-Seite ($-3.95 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in CuF bzw. $-2.42 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in CuI) durch die angulare nodale Struktur des EFG-Operators ebenfalls positive Beiträge zum EFG liefern. Diese Vorhersage wird von dem tatsächlichen, positiven Wert des EFGs in der zweiten Schale (siehe Tabelle 5.1) bestätigt, wobei CuF mit 1.52 au einen größeren EFG aufweist als CuI mit 0.79 au. Dies korreliert mit der stärkeren Polarisierung der zweiten Schale in CuF im Vergleich zu CuI, bei der sich die Werte vom Maximum und dem Minimum auf der *trans*-Seite um 5.10 bzw. $2.98 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ unterscheiden.

Auch in der zweiten elektronischen Schale lassen sich sowohl das Vorzeichen als auch die relative Stärke des EFGs in $L(\mathbf{r})$ ablesen, der in dieser Schale eine CC in der äquatorialen Ebene aufweist. Da diese mit $325334 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ in CuF bzw. $324273 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ in CuI einen höheren Wert besitzt als die axialen Ladungsverarmungszonen auf der *cis*- ($320610 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ in CuF bzw. $323383 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ in CuI) bzw. *trans*-Seite ($314104 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ in CuF bzw. $317887 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ in CuI), führt dies auf Grund der angularen Struktur des EFG-Operators zu einem positiven Wert des EFGs in der zweiten Schale. Durch den größeren Unterschied der Stärke zwischen der CC und den beiden CDs, kann auf einen größeren EFG in CuF im Vergleich zu CuI geschlossen werden, was auch tatsächlich bestimmt wurde.

Der Beitrag der ersten Schale zum EFG lässt sich nur mit Hilfe der Deformationsdichte erklären, die analog zur Deformationsdichte in **5** einen Dipol zeigt, der auf der *trans*-Seite ein Maximum besitzt. Während das Minimum auf der *cis*-Seite mit -4.34 bzw. $-4.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in CuF bzw. CuI näherungsweise gleich stark ausgeprägt ist, so unterscheidet sich das Maximum auf der *trans*-Seite deutlich ($+6.08 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in CuF bzw. $+4.93 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ CuI). In beiden Fällen überwiegt der Betrag des Maximums und man erwartet einen negativen Beitrag der ersten Schale zum EFG, was durch den tatsächlichen Wert von -1.74 bzw. -1.49 au für CuF bzw. CuI bestätigt wird. Der größere Betrag des EFGs von CuF lässt sich somit in der Deformationsdichte ablesen, und zwar an dem stärker ausgeprägten Maximum in CuF im Vergleich zu CuI.

Auch wenn das Polarisationsmuster in **6** durch das Auftreten der nichtbindenden Ladungskonzentrationen auf den ersten Blick komplizierter erscheint als in **5**, so lassen sich dennoch alle wesentlichen Informationen über den EFG daraus ablesen.

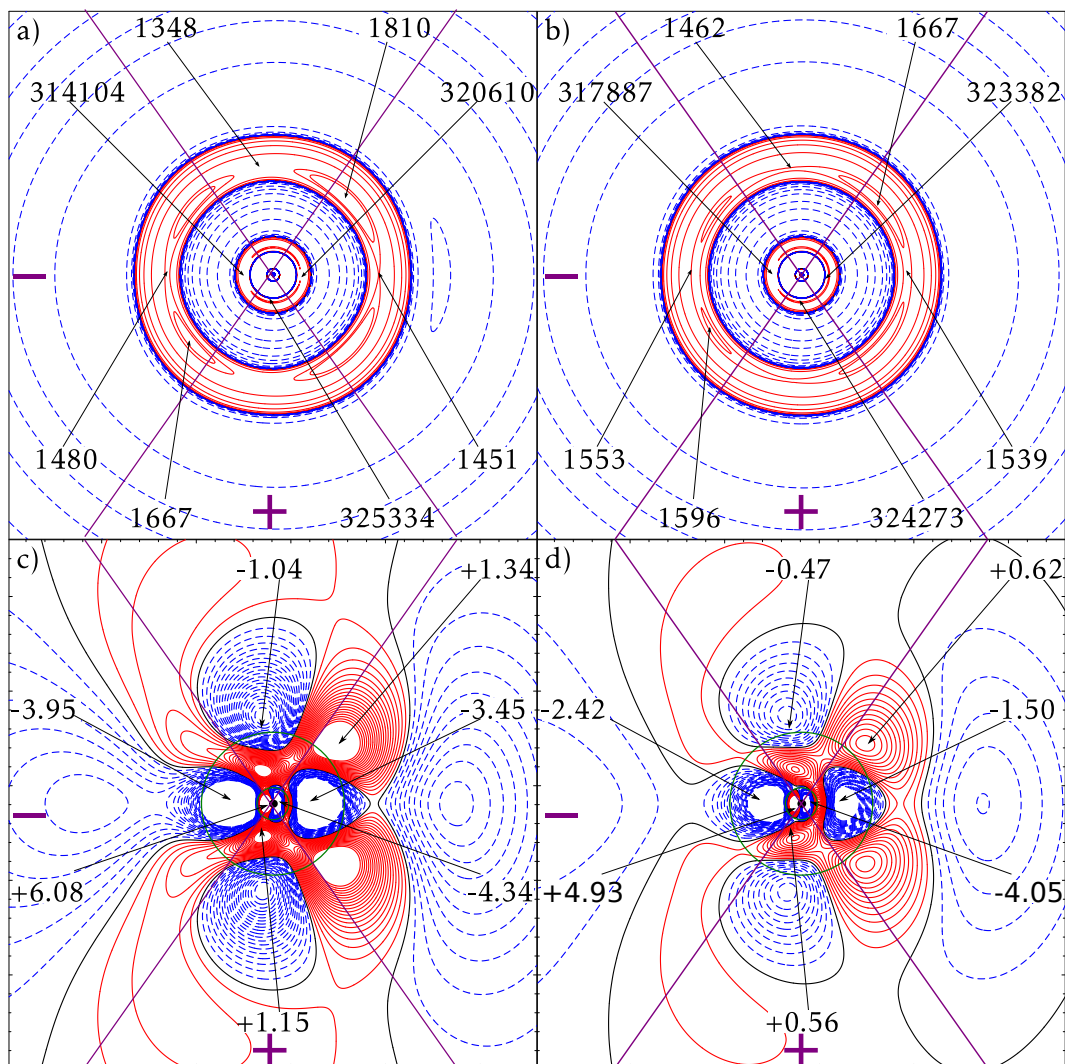


Abbildung 5.9: $L(r)$ zeigt das Polarisationsmuster der zweiten und dritten elektronischen Schale des Cu-Atoms (jeweils im Zentrum), wobei sich der Ligand $X = \text{F}$ (a) bzw. I (b) auf der rechten Seite des Cu-Atoms außerhalb des gezeigten Bereichs befindet. Konturwerte bei $\pm 2, 4, 8 \cdot 10^n$ ($n = -1, 0, 1, 2, 3, 4$) sowie 1450, 1575, 320500 und 324125 $e\text{\AA}^{-5}$. Das Polarisationsmuster aller elektronischen Schalen des Cu-Atoms wird von der Deformationsdichte mit sphärisch-gemittelten ISA als Referenz für CuF (c) und CuI (d) aufgelöst. Konturwerte bei $\pm n \cdot 0.05 e/\text{\AA}^{-3}$ ($n = 1, 2, \dots, 19$). Positive Konturwerte rot durchgezogen, negative Konturwerte blau gestrichelt in allen Abbildungen. Die Knotenflächen des Operators \hat{X}_{zz}^{Cu} sind durch die Konturen in lila verdeutlicht sowie dessen Vorzeichen angegeben. In den Abbildungen (c) und (d) werden zusätzlich die Minima der ELF (grün) angegeben, die die Schalenstruktur des Cu-Atoms auflösen.

Neben dem Vorzeichen lässt sich der qualitativ richtige Trend des EFGs der beiden betrachteten Verbindungen erklären, der in diesem Fall bereits aus den Beiträgen der Valenzschale die richtige relative Größe liefert. Auch der kleinere Betrag des EFGs in **6** im Vergleich zu **5** kann man durch die teilweise Kompensation mit Hilfe der positiven Beiträge der zweiten Schale zum EFG erklären.

Tabelle 5.3: Beiträge der einzelnen durch die ELF definierten elektronischen Schalen von CuF und CuI zum EFG q_{zz}^{Cu} (in au).

Verbindung	CuF	CuI
total	-0.50	-0.24
Cu	-0.45	-0.27
3. Schale ^a	-0.23	-0.15
2. Schale	1.52	0.79
1. Schale	-1.74	-0.91

^a Definiert als der Unterschied zwischen dem Beitrag des Cu-Atoms nach der Becke-Partitionierung und den Beiträgen der beiden innersten Schalen.

Abschließend soll noch die Abhängigkeit der Ergebnisse von der Auflösung im reziproken Raum, die notwendig ist, um die Elektronendichte zur Berechnung des EFGs akkurat aus Strukturfaktoren zu bestimmen, betrachtet werden. Dazu wird wiederum die Größe $\rho_{\sin(\theta)/\lambda}(\mathbf{r})$ für CuF betrachtet (siehe Abschnitt 5.1) und daraus der EFG berechnet sowie über der Auflösung aufgetragen (siehe Abbildung 5.10). Nach anfänglichen Schwankungen fällt der EFG in CuF monoton, bis er bei etwa 1.6\AA^{-1} ein lokales Minimum erreicht, welches dem tatsächlichen Wert bei unendlicher Auflösung sehr nahe kommt. Bei steigender Auflösung steigt der Wert des EFGs aber wieder und erreicht im Bereich zwischen 4 und 5\AA^{-1} ein lokales Maximum. Bei diesem besitzt der EFG sogar einen positiven Wert, was auf die positiven Beiträge der zweiten elektronischen Schale zurückzuführen ist. Für höhere Auflösungen fällt der Wert des EFGs wieder und nähert sich monoton dem tatsächlichen Wert an, aber er erreicht erst bei hohen Auflösungen (ca. 14\AA^{-1}) wieder negative Werte. Bei der höchsten betrachteten Auflösung ist die Konvergenz noch nicht so weit fortgeschritten wie bei der Verbindung ScF, die in Abschnitt 5.1 betrachtet wurde.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Deformation aller elektronischen Schalen berücksichtigt werden muss, um den EFG im Rahmen einer topologischen Analyse der Elektronendichteverteilung zu verstehen. Für die Modellsys-

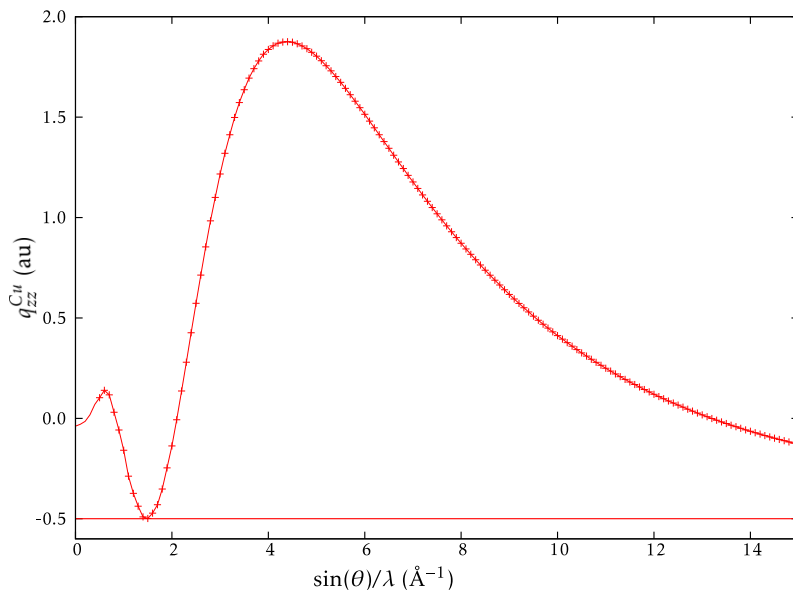


Abbildung 5.10: Auswirkung der maximalen Auflösung der berechneten Struktur­faktoren auf den EFG q_{zz}^{Cu} , welcher für CuF im Bereich von 0 bis 15 \AA^{-1} aus der Elektronendichteverteilung $\rho_{\sin(\theta)/\lambda}$ sowie bei unendlicher Auflösung aus der Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ (horizontale Linie) bestimmt wird.

teme 5 und 6 lässt sich so der Trend des EFGs entlang der Serie erklären, der nur durch die Betrachtung der effektiven Valenzschale nicht verstanden werden kann. Dadurch liegt eine quantitative Beschreibung des EFGs aus der Elektronendichteverteilung eines EHC-Modells für Übergangsmetallverbindungen außerhalb des experimentell zugänglichen Bereichs. Dies korreliert mit den Ergebnissen aus Abschnitt 3.2, bei denen nur die zweite und dritte elektronische Schale des Scandiumatoms mit einem EHC modelliert werden. Der Vergleich der beiden Modellsysteme zeigt aber auch, dass für experimentelle Ladungsdichtestudien mit dem Ziel der Beschreibung der zweiten Schale des *TM*-Atoms durch ein EHC-Modell ohne die Bestimmung des EFGs die frühen Übergangsmetallverbindungen vielversprechendere Systeme sind, da für diese schon bei geringeren Auflösungen Informationen über die inneren Schalen in den Struktur­faktoren enthalten sind. Ein lohnendes Ziel zukünftiger Studien sollte es sein, zu überprüfen, ob sich die qualitativen Trends der Serie 5 mit einem EHC-Modell, das die zweite und dritte Schale des Sc-Atoms beschreibt, aus den Struktur­faktoren extrahieren lassen. Sollte dies der Fall sein, könnte weiter untersucht werden, ob sich der EFG daraus über eine Methode analog zur Sternheimer-Korrektur [493, 494] bestimmen lässt, bei der alle Schalen

des EHC-Modells eingehen.

Dagegen lässt sich für Verbindungen mit Hauptgruppenelementen wie N_2 mit einem EHC-Modell der EFG schon bei einer Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ präzise und ohne weitere Korrekturen bestimmen. Wird der EFG dagegen aus einem HC-Modell bestimmt, gibt es deutliche Abweichungen zum tatsächlichen Wert.

Somit konnte für den EFG eine Verbindung zwischen der elektronischen Struktur bei subatomarer Auflösung und einer spektroskopischen Eigenschaft des Systems illustriert werden. Allerdings gibt es weitere spektroskopische Methoden, für deren Erklärung die elektronische Struktur im kernnahen Bereich herangezogen werden muss. Dies soll im folgenden Abschnitt am Beispiel der Spin-Spin-Kopplungskonstanten der NMR untersucht werden, wobei die Studie an Übergangsmetallsilanverbindungen durchgeführt wird.

6 Spin-Spin-Kopplungskonstanten

Im vorangegangenen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass für bestimmte Eigenschaften wie den EFG die Betrachtung der effektiven Valenzschale der Atome nicht ausreicht, um das Verhalten entlang einer Serie von Verbindungen zu erklären. Durch die Betrachtung der lokalen elektronischen Struktur bei subatomarer Auflösung ändert sich dies und der EFG sowie die dazugehörige spektroskopische Messgröße, die NQCC, kann durch die asphärische Elektronendichteverteilung nahe der Atomposition erklärt werden. Eine solche Analyse soll in diesem Abschnitt für die Spin-Spin-Kopplungskonstanten durchgeführt werden, die durch ihre Sensitivität auf den (sphärisch symmetrischen) *s*-Anteil der Bindung (siehe unten) gewissermaßen eine komplementäre Größe zum EFG darstellen. Die Studie wird am Beispiel der Kopplungskonstante $J(\text{Si}, \text{H})$ von Silanverbindungen durchgeführt, deren Si-H-Bindung in Anwesenheit eines Übergangsmetallzentrums aktiviert werden kann. [495, 496] Solche Übergangsmetallsilanverbindungen können mit einem vereinheitlichten Bindungskonzept als Zwischenzustände einer oxidativen Addition eines Silans an ein Übergangsmetallatom beschrieben werden. [62, 119, 120, 497]

Als Endpunkt einer solchen oxidativen Addition entsteht ein klassischer Silylhydrid-Komplex, dessen Bindungen als zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen ($2c2e$) zwischen dem Übergangsmetall und dem Si- bzw. H-Atom beschrieben werden können. Während der Bildung dieser Bindungen durchläuft der Komplex mehrere Zwischenstufen, die, wenn sie isoliert werden können, als *nichtklassische* Silan-Komplexe bezeichnet werden. [495] Der erste Schritt entlang der Reaktionskoordinate der oxidativen Addition ist die Bildung eines σ -Silan-Komplexes wie $\text{Cr}(\text{CO})_5(\eta^2\text{-H}_2\text{SiPh}_2)$ (**10**), [498] dessen Struktur in Abbildung 6.1a dargestellt ist. Eine solche, aktivierte Verbindung zeichnet sich durch eine Vergrößerung des Si-H-Abstandes, in diesem Fall auf 1.57 Å (siehe Tabelle 6.1; basierend auf DFT-Rechnungen). Dies bedeutet eine signifikante Aktivierung der Si-H-Bindung, deren Bindungslänge in einem freien Silan wie SiH_4 typischerweise 1.48 Å beträgt. [499]

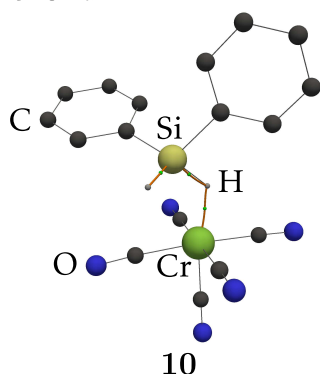
Als nächster Schritt entlang der Reaktionskoordinate kann das asymmetrische oxidative Additionsprodukt (ASOAP) angesehen werden, für das

$\text{Cp}^\# \text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$ ($\text{Cp}^\# = \text{MeCp}$) (**11**) [63, 500] als typisches Beispiel angeführt werden kann. Eine solche Verbindung (siehe Abbildung 6.1b) besitzt neben einer immer noch vorhandenen Si-H-Wechselwirkung auch eine deutlich ausgebildete $2c2e$ -TM-H-Bindung, was sich in einer TM-H-Bindungslänge von 1.55 Å im Vergleich zu 1.71 Å bei **10** widerspiegelt (siehe Tabelle 6.1). Folgt man weiter der Reaktionskoordinate, so bildet sich ein symmetrisches oxidatives Additionsprodukt (SOAP) aus, was bei $(i\text{Pr}_2\text{Im}_2)_2\text{Ni}(\text{HSiMePh}_2)$ ($i\text{Pr}_2\text{Im}_2 = 1,3$ -Diisopropylimidazolin-2-yliden) (**12**) [121, 501] der Fall ist (siehe Abbildung 6.1c). Auch wenn die Si-H-Bindung noch stärker aktiviert ist als in den beiden anderen Verbindungen (2.09 Å in **12** im Vergleich zu 1.76 Å bei **11** bzw. 1.57 Å bei **10**, siehe Tabelle 6.1), ist immer noch eine Si-H-Wechselwirkung inklusive eines Si-H-Bindungspfads vorhanden. Das Fortschreiten des Additionsprozesses äußert sich vor allem in einem kürzeren TM-Si-Abstand von 2.21 Å im Vergleich 2.38 Å bei **11**, wodurch in der Elektronendichteverteilung von **12** ein TM-Si-Bindungspfad auftritt. [502] Nimmt die TM-Si-Wechselwirkung weiter zu, so bildet sich in der letzten Stufe der Reaktionskoordinate eine $2c2e$ -TM-Si-Bindung aus, die sich in dem Silylhydrid-Komplex $(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{H})(\text{SiPh}_3)$ (**13**) [503] zeigt (siehe Abbildung 6.1d). Der große Si-H-Abstand und das Fehlen des entsprechenden Bindungspfades legt die Abwesenheit einer signifikanten Si-H-Wechselwirkung nahe und eine solche Verbindung kann im Gegensatz zu **10**, **11**, **12** mit $2c2e$ -Bindungen beschrieben werden.

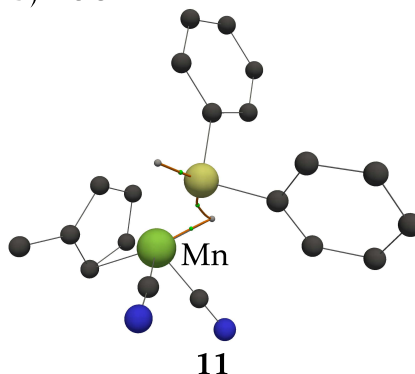
Neben den drei diskutierten nichtklassischen Silan-Komplexen (**10**, **11**, **12**) entlang der Reaktionskoordinate der oxidativen Addition bei der Entstehung eines klassischen Silan-Komplexes (**13**) wurden in der Literatur auch weitere nichtklassische Wechselwirkungen zwischen einem Si- und einem H-Atom wie die α -agostische Wechselwirkung in einem Silyl-Komplex [504], die sekundäre Wechselwirkung (*secondary interactions between a silicon and a hydrogen atom*, SISHA) [505, 506] und die *interligand hypervalent interaction*, IHI [507] diskutiert.

Die Einteilung der Stufe der oxidativen Addition kann über strukturelle Parameter oder Ladungsdichtestudien vorgenommen werden, [62, 119, 120, 497] zu deren Bestimmung aber die Verbindungen isoliert und kristallisiert werden müssen. Dagegen stellt die Spin-Spin-Kopplungskonstante $J(\text{Si},\text{H})$ eine vielseitige Größe dar, um die Bindungsaktivierung von Übergangsmetallsilan-Verbindungen in Lösung zu analysieren. [508] In der Tat ändert sich der Betrag der berechneten Spin-Spin-Kopplungskonstanten $J(\text{Si},\text{H})$ der betrachteten Verbindungen (siehe Tabelle 6.1) während der oxidativen Addition deutlich von 109 Hz in **10** auf 16 Hz

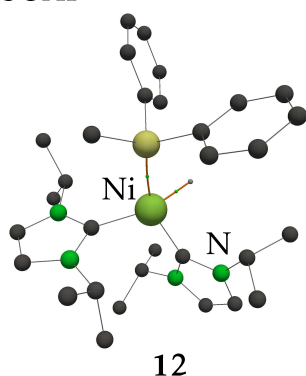
in **13**, wobei das Intervall noch größer wird, wenn zusätzlich das Vorzeichen von $J(\text{Si},\text{H})$ berücksichtigt wird. Während das relative Vorzeichen einer Kopplungskonstante experimentell nur mit aufwendigen und zeitintensiven Messverfahren bestimmt werden kann, werden im Folgenden im Rahmen der DFT berechnete Kopplungskonstanten [509, 510] betrachtet. Die relativistischen Effekte wurden mit dem ZORA-Modellhamiltonoperator [158–161] beschrieben, dessen Ergebnisse bei der Berechnung von Kopplungskonstanten eine gute Übereinstimmung mit vierkomponentigen Methoden zeigen. [511]

a) σ -Silan

b) ASOAP



c) SOAP



d) Silylhydrid

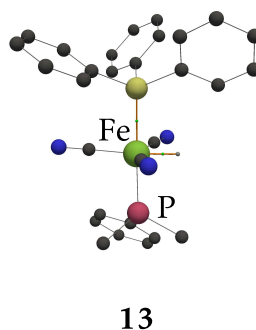


Abbildung 6.1: Kugel-Stab-Modell sowie die Si-H-, TM -Si- bzw. TM -H-Bindungspfade und bindungskritischen Punkte der Modellsysteme **10** (a), **11** (b), **12** (c) und **13** (d).

In **13** beträgt der Si-H-Abstand 2.80 Å (siehe Tabelle 6.1) und ist damit deutlich größer als in den anderen betrachteten Systemen, was sich in einer $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungskonstanten von +16Hz widerspiegelt. Nach der Klassifikation von Schubert handelt es sich bei **13** um eine klassische Übergangsmetallsilanverbindung,

Tabelle 6.1: Bindungslängen und -winkel (in Å bzw. °) der Si-TM-H-Einheit sowie die berechnete Kopplungskonstante $J(\text{Si-H})$ (in Hz) entlang der Reaktionskoordinate der oxidativen Addition eines Silans an ein Übergangsmetallzentrum, deren einzelne Stufen durch die Modellsysteme **10**, **11**, **12**, **13** repräsentiert werden.

Verbindung	$d(\text{TM-Si})$	$d(\text{TM-H})$	$d(\text{Si-H})$	$\angle(\text{Si-TM-H})$	$J(\text{Si-H})$
10	2.82	1.71	1.57	30	-109
11	2.38	1.55	1.76	48	-68
12	2.21	1.48	2.09	65	+47
13	2.40	1.51	2.80	88	+16

die über $|J(\text{Si,H})| < 20$ Hz klassifiziert werden können. [125] nichtklassische Übergangsmetallsilanverbindungen, die noch eine signifikante Si-H-Wechselwirkung aufweisen, besitzen typischerweise ein $|J(\text{Si-H})|$ zwischen 20 und 70 Hz, [125] auch wenn die genaue Größe dieses Intervalls Gegenstand intensiver Diskussionen ist. [505, 506] Die Verbindungen **11** und **12** lassen sich mit $J(\text{Si,H}) = -68$ bzw. $+47$ Hz somit als nichtklassische Übergangsmetallsilanverbindungen klassifizieren, bei denen sowohl der Si-H-Abstand von 1.76 bzw. 2.09 Å und der spitzere Si-TM-H-Winkel von 48 bzw. 65° im Vergleich zu **13** (2.80 Å bzw. 88°) für die Existenz einer Si-H-Wechselwirkung sprechen (siehe Tabelle 6.1). Die Kopplungskonstante von **10** liegt mit -109 Hz sogar außerhalb des von Schubert vorgegebenen Intervalls, auch wenn die aktivierte Si-H-Bindung (1.57 Å) sowie die Existenz eines Cr-H-BCPs für eine signifikante Wechselwirkung zwischen dem Übergangsmetall und dem Silan sprechen.

Die Einteilung in klassische und nichtklassische Übergangsmetallsilanverbindungen wird weiter dadurch erschwert, dass sich die gemessene Kopplungskonstante $J(\text{Si,H}) = {}^1J(\text{Si,H}) + {}^2J(\text{Si,H})$ aus den Beiträgen einer Kopplung über eine bzw. zwei $2c2e$ -Bindungen zusammensetzt. [508] Dabei unterscheiden sich die beiden Beiträge zur Kopplungskonstante durch das Vorzeichen, wenn man das Dirac-Vektormodell zugrunde legt. [512–514] Dabei ist ${}^1J(\text{Si,H})$ bzw. ${}^2J(\text{Si,H})$ negativ bzw. positiv, was auf das negative gyromagnetische Verhältnis des Si-Kerns [515] zurückzuführen ist. Es kann somit zu der Situation kommen, dass sowohl ${}^1J(\text{Si,H})$ als auch ${}^2J(\text{Si,H})$ einen deutlich von null verschiedenen Beitrag leisten, sich dieser aber gerade kompensiert, so dass $J(\text{Si,H})$ in Summe verschwindet. Anhand dieses Beispiels zeigt sich, dass der Betrag der Spin-Spin-Kopplungskonstante als alleiniges Kriterium für die Einteilung in klassische und nichtklassische Übergangsme-

tallverbindungen nicht ausreicht. Nur durch die Bestimmung des Vorzeichens von $J(\text{Si},\text{H})$ ist der Unterschied zwischen **12** und **11** im vollen Umfang sichtbar und ein detaillierter Einblick in die Bindungssituation möglich.

Eine solche, detaillierte Analyse der $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungskonstante wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit an den beiden Übergangsmetallsilanverbindungen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_{3-n}\text{Cl}_n)$ **7** [122] und $\text{Cp}^\# \text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiMe}_{3-n}\text{Cl}_n)$ **8** [124, 125] ($n = 0$ (**a**), 1 (**b**), 2 (**c**), 3 (**d**)) durchgeführt. Letztere Verbindung ist elektronisch mit der Verbindung **11** verwandt, weshalb die betrachteten Systeme als nicht-klassische Übergangsmetallsilanverbindungen in das obige Schema der oxidativen Addition einsortiert werden können. Für **7c**, **7d** wurden Kopplungskonstanten von $|J(\text{Si},\text{H})| = 22$ bzw. 34 Hz gemessen, [122] weshalb diese ebenfalls als nicht-klassische Übergangsmetallsilanverbindungen angesehen werden können. Das erste Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss der einzelnen Beiträge zur Spin-Spin-Kopplungskonstante herauszuarbeiten und diese mit der an der Bindungsbildung beteiligten Molekülorbitale zu verknüpfen. Dadurch können **7** und **8** besser entlang der Reaktionskoordinate der oxidativen Addition eingeordnet werden. Das Hauptaugenmerk der Arbeit liegt darauf, den Zusammenhang der lokalen elektronischen Struktur bei subatomarer Auflösung, sowohl im MO- als auch im Ladungsdichtebild, mit dem Betrag und dem Vorzeichen von $J(\text{Si},\text{H})$ herzustellen. Dafür werden im folgenden Abschnitt die verwendeten Konzepte für die Verknüpfung der lokalen elektronischen Struktur mit den Kopplungskonstanten am Beispiel der freien Silane vorgestellt.

6.1 Berechnung und Analyse von Spin-Spin-Kopplungskonstanten

In diesem Abschnitt wird das Verfahren zur Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstante skizziert [516] und auf deren Zusammenhang mit der lokalen elektronischen Struktur bei subatomarer Auflösung eingegangen. Die Spin-Spin-Kopplungskonstante, die in der Regel durch den Fermi-Kontakt-Mechanismus [517] dominiert wird, liefert ein direktes Maß für den s -Anteil an den Molekülorbitalen, [116–118] die die Information der Spin-Spin-Kopplung zwischen den beiden betrachteten Kernen übertragen. Somit handelt es sich bei einer Spin-Spin-Kopplungskonstante in einem gewissen Maß um eine komplementäre Größe zum EFG, auch wenn $J(A,B)$ nicht direkt aus der Elektronendichteverteilung berechnet werden kann. Die älteste Methode zur Berechnung der Spin-

Spin-Kopplungskonstante ist die von Pople vorgeschlagene *Sum-of-States* (SOS), [117, 518] bei der der Kernspin beider Kerne im Rahmen einer Störungsrechnung betrachtet wird. Bei der Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstante

$$J(A, B) = \text{const} \cdot \sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{virt}} \frac{\langle \phi_i | \hat{h}_A | \phi_a \rangle \langle \phi_a | \hat{h}_B | \phi_i \rangle}{\epsilon_i - \epsilon_a} \quad (6.1)$$

der beiden Atomkerne A und B wird das magnetische Moment der Atomkerne \hat{h}^A bzw. \hat{h}^B im Rahmen der Störungstheorie berücksichtigt. Das magnetische Moment erzeugt dabei eine Spinpolarisation, die durch die Anregung eines Bruchteils eines Elektrons aus besetzten (ϕ_i) in virtuelle Molekülorbitale (ϕ_a) beschrieben werden kann. Der konstante Vorfaktor besteht neben fundamentalen Naturkonstanten aus dem gyromagnetischen Verhältnis der beiden gekoppelten Kerne und nimmt im Falle einer Si-H-Kopplungskonstante $J(\text{Si}, \text{H})$ einen negativen Wert an. Da die Differenz der Orbitalenergien $\epsilon_i - \epsilon_a$ ebenfalls negative Werte aufweist, wird das Vorzeichen der Si-H-Kopplungskonstante allein durch den Zähler in Gleichung 6.1 bestimmt.

Für den Fermi-Kontakt-Term, [517] der den Einfluss des Kernspins auf die Elektronen innerhalb des Atomkerns beschreibt und sich somit durch das Dirac'sche δ ausdrücken lässt, kann die Kopplungskonstante

$$J(A, B) = \text{const} \cdot \sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{virt}} \frac{\phi_i(A) \phi_a(A) \phi_a(B) \phi_i(B)}{\epsilon_i - \epsilon_a} \quad (6.2)$$

durch die Beiträge des besetzten ($\phi_i(A)$) und virtuellen ($\phi_a(A)$) MOs an der Atomposition beschrieben werden, für die wie bereits erwähnt der s -Anteil verantwortlich ist. Bei der SOS handelt es sich um eine Näherung, bei der die MOs der SCF-Rechnung unverändert bleiben, wodurch es zu quantitativen Unterschieden zu gemessenen Kopplungskonstanten kommt. [519, 520] Die Effekte, die durch die Relaxation der MOs als Reaktion der Kernspins zustande kommen, werden in aktuellen Implementierungen wie der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Methode von Autschbach und Ziegler [509, 510] oder der *Double finite perturbation theory* (DFPT) [521] berücksichtigt. Dabei benötigt letztere Methode einen höheren Rechenaufwand, da die Relaxation sowohl für die parallele als auch die antiparallele Stellung der Kernspins berücksichtigt werden muss. Neben Fällen wie Rechnungen mit *configuration interaction*, bei denen die DFPT unumgänglich ist, bietet diese Methode die Möglichkeit, die Kopplung mit Hilfe der *Coupling Deformation Density* im Realraum zu visualisieren. [522] Die SOS-Näherung leistet aber nach wie vor gute

Dienste zur Interpretation der Spin-Spin-Kopplungskonstanten und kann verwendet werden, um die Beiträge eines Paares von MOs zu der Kopplungskonstante zu verstehen. [523]

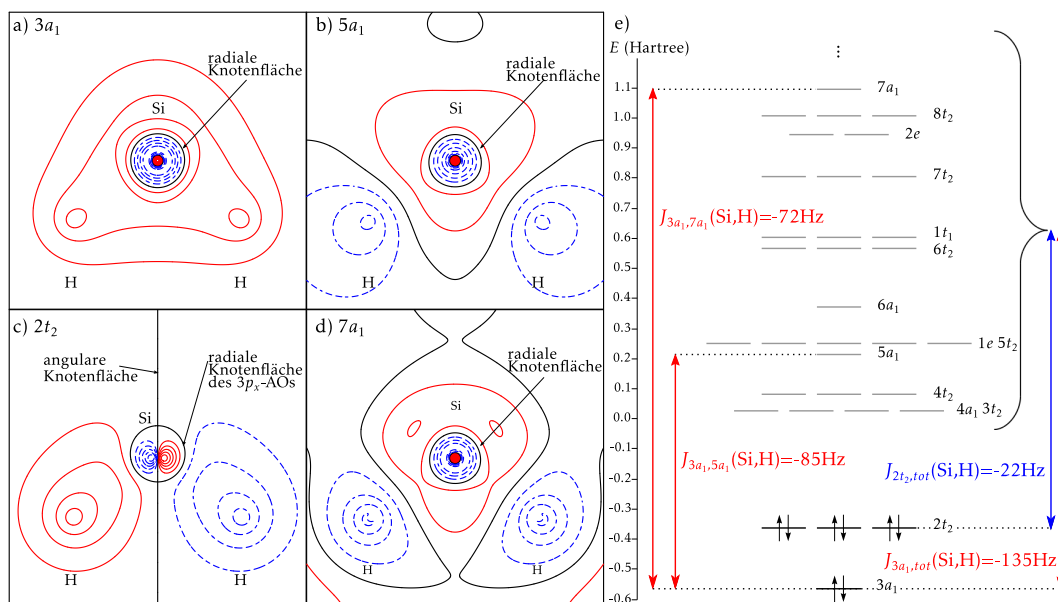


Abbildung 6.2: Isokonturliniendarstellung ausgewählter MOs von SiH₄ bei $\pm n \cdot 0.05$ au ($n = 0, 1, 2, \dots, 19$); positive Werte rot, negative Werte blau gestrichelt und die Kontur bei 0 in schwarz) (a-d) sowie deren Beitrag zu $J(\text{Si,H})$ verdeutlicht anhand eines MO-Schemas (e)

Eine solche Zerlegung der Kopplungskonstante in die einzelnen Beiträge soll nun am Beispiel des Silans SiH₄ illustriert werden, für das die Beiträge der einzelnen MO-Paare (nach deren Relaxation in Anwesenheit eines endlichen Kernspins, in diesem Fall μ_{Si}) zu $J(\text{Si,H})$ in Abbildung 6.2b dargestellt sind. Anhand der ungestörten MOs (siehe Abbildung 6.2a) kann im Rahmen des SOS das Vorzeichen von $J(\text{Si,H})$ vorhergesagt werden. Da die Differenz $\epsilon_i - \epsilon_a$ im Nenner von Gleichung 6.2 immer negativ ist ($\epsilon_a > \epsilon_i$, siehe Abbildung 6.2e) und von dem negativen gyromagnetischen Verhältnis des ²⁹Si-Kerns kompensiert wird, bestimmt allein der Zähler von Gleichung 6.2 das Vorzeichen der Kopplungskonstante. Betrachtet man den Beitrag des besetzten MOs 3a₁ (Abbildung 6.2a) und des virtuellen MOs 5a₁ (Abbildung 6.2b), deren Kombination für den betragsmäßig größten Anteil (-85 Hz) der Spin-Spin-Kopplungskonstante (-201 Hz) verantwortlich ist, so besitzt jedes der beiden MOs einen positiven Wert an der Atomposition des Siliziumatoms und somit ein positives Vorzeichen für die ersten beiden Werte des Zählers von Gleichung 6.2.

chung 6.2. Auf Grund der radialen nodalen Struktur des $3s$ -AOs im Rahmen des LCAOs, ändert sich das Vorzeichen zwei mal, um im Valenzbereich wieder positive Werte anzunehmen. Das besetzte MO $3a_1$ beschreibt dabei eine bindende Wechselwirkung, wodurch das MO an der Atomposition des Wasserstoffatoms positiv ist, wohingegen die antibindende Wechselwirkung im MO $5a_1$ zu einem negativen Wert des MOs führt. Dadurch wird der dritte (MO $5a_1$) bzw. vierte (MO $5a_1$) Wert im Zähler von Gleichung 6.2 negativ bzw. positiv und es lässt sich ein negativer Beitrag der MOs zu $J(\text{Si,H})$ ableiten, was dem tatsächlich erhaltenen Vorzeichen entspricht. Daneben liefert auch die Kombination des besetzten MOs $3a_1$ mit dem virtuellen MO $7a_1$ einen signifikanten Beitrag (-72 Hz) zur Kopplungskonstante. Das MO $7a_1$ beschreibt ebenfalls eine antibindende Si-H-Wechselwirkung, wodurch das Vorzeichen wie im obigen Fall negativ ist. Der Betrag von $J_{3a_1,7a_1}(\text{Si,H})$ ist aber kleiner als im Fall von $J_{3a_1,5a_1}(\text{Si,H})$, was zu einem gewissen Teil mit der höheren Energie ϵ_a des virtuellen MOs $7a_1$ erklärt werden kann, wodurch die Energiedifferenz im Nenner von Gleichung 6.2 betragsmäßig größer wird.

Die beiden betragsmäßig größten Beiträge zur Kopplungskonstante $J_{3a_1,7a_1}(\text{Si,H}) = -85 \text{ Hz}$ und $J_{3a_1,5a_1}(\text{Si,H}) = -72 \text{ Hz}$ liefern bereits den größten Anteil von $J(\text{Si,H}) = -201 \text{ Hz}$. Aber dennoch fehlen Beiträge weiterer MOs zur quantitativen Beschreibung von $J(\text{Si,H})$, die von energetisch noch höher gelegenen virtuellen MOs mit dem besetzten MO $3a_1$ stammen. Da die einzelnen Beiträge sehr klein werden können, betrachtet man den Beitrag eines besetzten MOs summiert über alle virtuellen MOs zu $J(\text{Si,H})$. Für eine solche Analyse wird zunächst Gleichung 6.1 umgeschrieben, so dass die Kopplungskonstante

$$J_{i,tot}(A,B) = const \cdot \sum_i^{occ} \langle \phi_i(\mathbf{r}) | \hat{X} | \phi_i(\mathbf{r}) \rangle \quad (6.3)$$

mit Hilfe des Operators

$$\hat{X}_i = \sum_a^{virt} \frac{\hat{h}_A | \phi_a(\mathbf{r}) \rangle \langle \phi_a(\mathbf{r}) | \hat{h}_B}{\epsilon_i - \epsilon_a} \quad (6.4)$$

als orbitaler Erwartungswert ausgedrückt wird. [524] Im Beispiel von SiH_4 führt dies zu einer Kopplungskonstante $J_{3a_1,tot}(\text{Si,H}) = -135 \text{ Hz}$, wodurch die beiden Beiträge $J_{3a_1,5a_1}(\text{Si,H})$ und $J_{3a_1,7a_1}(\text{Si,H})$ in Summe (-157 Hz) den Beitrag von $3a_1$ zur gesamten Kopplungskonstante bereits betragsmäßig überschätzen. Die übrigen Beiträge der Spin-Spin-Kopplungskonstante werden von den drei MOs $2t_2$ hervorgerufen, die jeweils mit -22 Hz zu Buche schlagen. An diesem Beispiel zeigt sich

bereits die Limitierung der SOS-Näherung. Ohne die Störung der Wellenfunktion durch die Kernspins besitzt das MO $2t_2$ (siehe Abbildung 6.2c) eine angulare Knotenfläche des p -Orbitals an der Position des Si-Atoms. Dadurch liefert dieses MO im Rahmen der SOS-Approximation keinen Beitrag zu Kopplungskonstante ($\phi_{2t_2}(Si) = 0$), was aber offensichtlich zu quantitativen Fehlern führt.

Eine Möglichkeit, bei der Analyse das Problem der angularen Knotenfläche des MOs t_2 zu umgehen, ist die Verwendung einer lokalisierten Basis. Die Verbindung SiH_4 lässt sich zum Beispiel in vier bindende Si-H-NBOs (*natural bonding orbitals*) [525–530] zerlegen, von denen eines in Abbildung 6.3a dargestellt ist. Die Kopplungskonstanten $J(A, B)$ können im Rahmen der SOS-Näherung auch in einer NBO-Basis oder anderen lokalisierten Basissätzen wie den LMOs (*localized molecular orbitals*) [531–533] interpretiert werden, was in der Literatur schon mehrfach, auch für unterschiedliche Kerne durchgeführt wurde. [469, 523, 524, 534–545] Drückt man das besetzte MO $\phi_i = \sum_{\mu} C_{\mu,i} \lambda_{\mu}$ durch eine Linearkombination einer anderen Basis (z.B. lokalisierte Orbitale) λ_{μ} aus, so erhält man mit Hilfe des Operators $\hat{Y}_{\mu,\nu} = \sum_i^{occ} C_{\mu,i} C_{\nu,i} \hat{X}_i$ die Spin-Spin-Kopplungskonstante

$$J(A, B) = \text{const} \cdot \sum_{\mu} \sum_{\nu} \langle \lambda_{\mu} | \hat{Y}_{\mu,\nu} | \lambda_{\nu} \rangle \quad (6.5)$$

in der neuen Basis, wobei deren Orbitale nicht orthogonal zueinander sein müssen. Dieses Kriterium ist aber bei einer NBO-Analyse der Spin-Spin-Kopplungskonstante erfüllt. [524]

Betrachtet man das bindende Si-H-NBO in SiH_4 in Abbildung 6.3a, so besitzt dies keine Knotenfläche an der Atomposition des Si-Atoms, was die Interpretation der Kopplungskonstante im Rahmen der SOS-Näherung in der Regel erleichtert. Auch wird $J(\text{Si}, \text{H}) = -201$ Hz fast ausschließlich von den Beiträgen dieses einen NBOs (-207 Hz) beschrieben. Der Befund, dass die Kopplungskonstante durch ein NBO beschrieben werden kann, deckt sich mit der Vorstellung, das man das Siliziumatom in SiH_4 als sp^3 -hybridisiert beschreibt. Diese Erwartung lässt sich im Rahmen der NBO-Analyse bestätigen, bei der 25% der Beiträge des Si-Atoms zu einem bindenden NBO s -Beiträge sind, während es sich bei dem Rest um p -Beiträge handelt. Ein solcher Zusammenhang zwischen dem s -Anteil eines Si-H-NBOs, also der Hybridisierung, und der Kopplungskonstante ist in Abbildung 6.3b anhand der Modellsysteme SiHXYZ ($X, Y, Z = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{CH}_3$) gezeigt. Sinkt durch die Substitution eines oder mehrerer Wasserstoff- durch Methylgruppen der s -Anteil des Si-H-NBOs, steigt der Wert von $J(\text{Si}, \text{H})$. Ersetzt man den Wasserstoff durch elektronegativere Liganden wie Cl, so steigt der s -Anteil im Si-H-NBO, wodurch die Kopp-

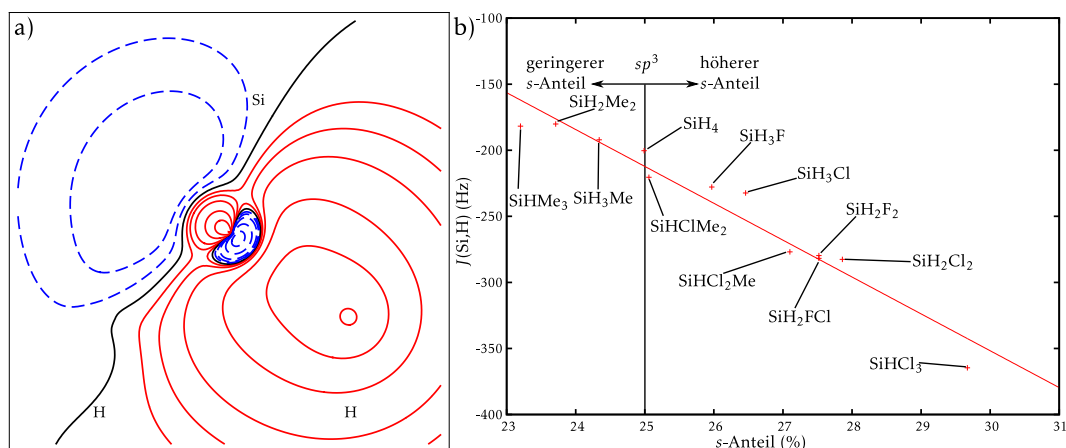


Abbildung 6.3: Isokonturliniendarstellung eines der vier bindenden Si-H-NBOs in SiH_4 bei $\pm n \cdot 0.05$ au ($n = 0, 1, 2, \dots, 19$); positive Werte rot, negative Werte blau gestrichelt und die Kontur bei 0 in schwarz (a) sowie die Abhängigkeit von $J(\text{Si,H})$ von dem s-Anteil eines solchen NBOs am Beispiel ausgewählter, freier Silane (b).

lungskonstante kleiner wird. Für die 12 betrachteten Silane ergibt sich schließlich ein linearer Zusammenhang ($R^2 = 0.947$) zwischen dem s-Anteil des bindenden NBOs und der Kopplungskonstante. Dadurch hängt die Si-H-Kopplungskonstante wie z.B. auch die C-H-Kopplungskonstante, für die bereits ein linearer Zusammenhang zwischen $^1J(\text{C,H})$ und dem s-Charakter des Kohlenstoffatoms vorgeschlagen [546–549] und auf der Basis von quantenchemischen Rechnungen [550–552] bestätigt wurde, direkt von dem s-Anteil des Siliziumatoms ab.

Wenn entlang der Serie der freien Silane der s-Anteil des Siliziumatoms im bindenden Si-H-NBO zu- bzw. abnimmt, ändern sich auch die Bindungsverhältnisse, was sich auch in der Elektronendichteverteilung zeigt. Somit kann der Trend von $J(\text{Si,H})$ mit dem Ladungsdichtebild verknüpft werden, weshalb im Folgenden das Polarisationsmuster des Silans SiH_4 betrachtet wird. Wie die Einteilchen-Wellenfunktion in Abbildung 6.3a nahe legt, besitzt das NBO neben dem Maximum im Bindungsbereich noch weitere Extremstellen, die sich näher an der Atomposition des Si-Atoms befinden. Im Speziellen befindet sich auf der dem Wasserstoff zugewandten Seite ein Minimum bei einem Abstand, welcher der zweiten Schale entspricht. Betrachtet man nun $L(\mathbf{r})$ dieses bindenden Si-H-NBOs (Abbildung 6.4b), so führt diese Extremstelle zu einer Ladungskonzentration auf der *cis*-Seite. Dagegen zeigt sich in $L(\mathbf{r})$ der Gesamtelektronendichte sowie der Deformationsdichte mit sphärisch-gemittelten Stockholder-Atomen als Referenz ein Maxi-

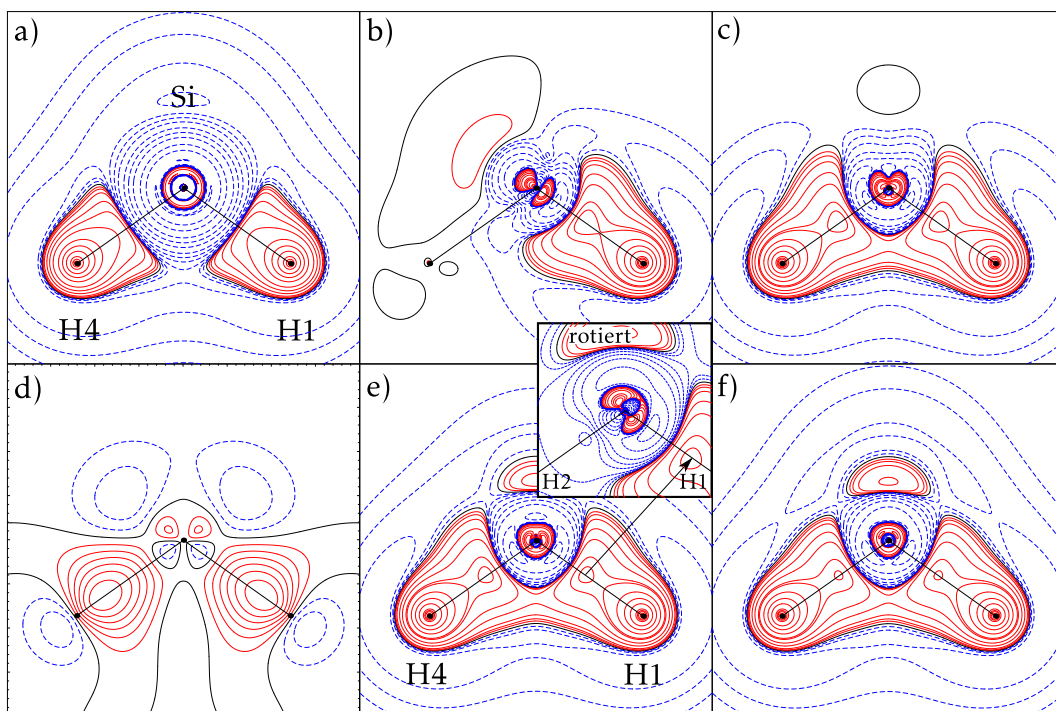


Abbildung 6.4: Isokonturliniendarstellung von $L(\mathbf{r})$ der Gesamtelektronendichte (a), eines bindenden Si-H-NBO (b), zwei (c), drei (e) und vier (f) bindenden Si-H-NBOs in SiH_4 bei $2, 4, 8 \cdot 10^n \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ($n = -1, 0, 1, 2, 3$); zusätzliche Konturen bei 3920 (a) bzw. 9.96 und 290 (b,c,e,f) $\text{e}\text{\AA}^{-5}$. Deformationsdichte mit sphärisch-gemittelten Stockholder-Atomen als Referenz (d) mit Konturen bei $\pm n \cdot 0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ($n = 1, 2, \dots, 19$). Positive Werte rot, negative Werte blau gestrichelt und die Kontur bei 0 in schwarz. Abbildung (e) enthält zusätzlich einen Ausschnitt, bei dem eine andere H-Si-H-Ebene gezeigt wird. Diese enthält das H-Atom (H2), für das kein bindendes Si-H-NBO zur gezeigten Linearkombination beiträgt.

mum auf der *trans*-Seite (siehe Abbildung 6.4a,d), welches bereits in der zweiten Schale des α -Siliziums und dessen molekularen Modellsystems $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$ beobachtet wurde. [99] Für einen Vergleich der Deformationsdichten mit unterschiedlichen atomaren Referenzen siehe 7.4 im Anhang.¹ Dieses Polarisationsmuster lässt sich erklären, indem man die Beiträge der weiteren bindenden Si-H-NBOs berücksichtigt. Bereits die Überlagerung zweier solcher NBOs lässt das Maximum auf der *cis*-Seite der zweiten Schale verschwinden (siehe Abbildung 6.4c). Beim Hinzufügen eines dritten bindenden Si-H-NBOs führt dies bereits zu CCs, die sich nahe der *trans*-Position befinden. Entlang der Si-H-Achse, für die das NBO nicht berücksichtigt wurde, zeigt sich auf der *cis*-Seite sogar eine starke Ladungsverarmungszone, wie in dem Ausschnitt in Abbildung 6.4e dargestellt ist. Betrachtet man schließlich die Überlagerung aller vier bindenden Si-H-NBOs, zeigt sich das richtige Polarisationsmuster mit den CCs auf der *trans*-Seite, wie sie auch in der Gesamtelektroendichte vorhanden sind. Das Wissen, wie das Polarisationsmuster eines freien Silans bei subatomarer Auflösung mit dem NBO-Bild zusammenhängt, wird zum Verständnis der Ergebnisse des folgenden Abschnitts beitragen, in dem der Fall diskutiert wird, wenn ein solches Silan an ein Übergangsmetallzentrum koordiniert.

6.2 Aktivierung der Si-H-Bindung durch Übergangsmetallverbindungen

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt der Zusammenhang zwischen der Kopplungskonstante $J(\text{Si},\text{H})$ und dem *s*-Anteil am Si-Atom mit Hilfe einer Zerlegung von $J(\text{Si},\text{H})$ in die einzelnen orbitalen Beiträge gezeigt werden konnte, soll nun dieses Verfahren angewandt werden, um die beiden Übergangsmetallsilan-Verbindungen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_{3-n}\text{Cl}_n)$ **7** [122] und $\text{Cp}^\#\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiMe}_{3-n}\text{Cl}_n)$ **8** [124, 125] ($n = 0, 1, 2, 3$, **a–d**) in das Schema der oxidativen Addition in Abbildung 6.1 einzuordnen, indem die Kopplungskonstante mit der lokalen elektronischen Struktur bei subatomarer Auflösung verknüpft wird. Die Geometrie von **7d** und **8d** ist dabei in Abbildung 6.5 dargestellt, auf deren Details in den folgenden Abschnitten eingegangen wird. Durch die höhere Anzahl an *d*-Elektronen in **8** (d^6) im Vergleich zu **7** (d^2) ändert sich auch die lokale elektronische Struktur um das Übergangs-

¹ Die Deformationsdichte zeigt ebenfalls, dass in der ersten Schale des Si-Atoms keine ausgeprägte Polarisation vorhanden ist. Ob deren Abwesenheit auch für weitere Verbindungen in kubischen Punktgruppen gilt, für die der EFG verschwindet, ist eine interessante Frage für zukünftige Studien.

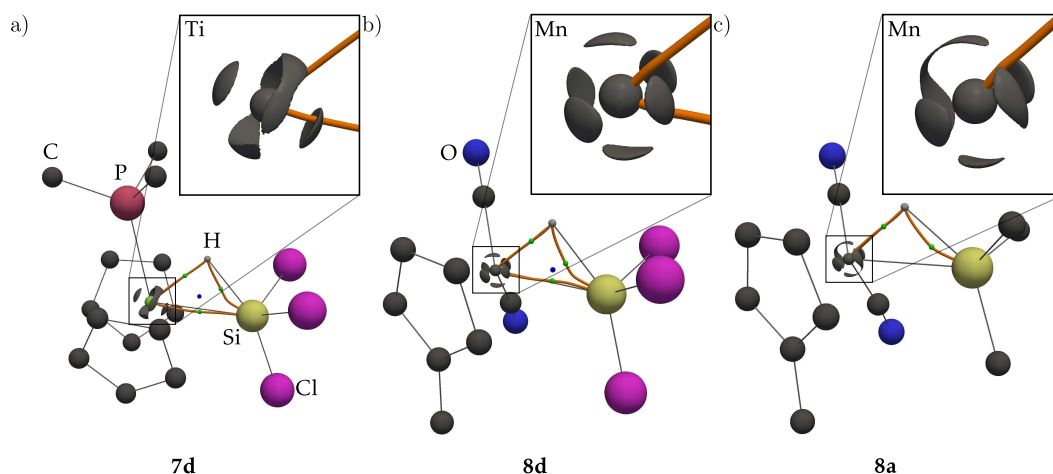


Abbildung 6.5: Kugel-Stab-Modell der optimierten Geometrie von **7d** (a), **8d** (b) und **8a** (c) überlagert mit $L(\mathbf{r})$ bei $210 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ (a) bzw. $700 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ (b,c) um das Übergangsmetallatom sowie den kritischen Punkten und den Bindungspfaden der TM -Si-H-Einheit.

metallatom, was anhand des unterschiedlichen Polarisationsmusters der effektiven Valenzschale in $L(\mathbf{r})$ abgelesen werden kann (siehe Abbildung 6.5). $L(\mathbf{r})$ liefert ein Maß für die lokale Lewis-Azidität des TM -Atoms, [553] welche einen empfindlichen Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen dem Übergangsmetall und dem Silan besitzt. [91, 92, 119, 120, 382, 554, 555] Durch den Zusammenhang der Feinstruktur der Elektronendichteverteilung mit dem Orbitalbild [89, 90] erwartet man nach Gleichung 6.1 auch eine Änderung der Spin-Spin-Kopplungskonstante. Daher wird im Folgenden im Rahmen einer detaillierten Bindungsanalyse die Kopplungskonstante $J(\text{Si},\text{H})$ in die Beiträge der einzelnen Molekülorbitale zerlegt.² Außerdem wird betrachtet, inwieweit sich die Änderungen der chemischen Bindung innerhalb der Serie 7 bzw. 8 auf die Elektronendichteverteilung der inneren Schalen auswirkt.

6.2.1 Titanverbindungen

Betrachtet man die einzelnen Schritte einer oxidativen Addition eines Silans an ein Übergangsmetallzentrum z.B. anhand der Modellsysteme **10**, **11**, **12**, **13** (siehe Abbildung 6.1), so lassen sich diese über die Topologie der Elektronendichte klassifi-

² Die Verwendung einer lokalisierten Basis lässt bei den betrachteten Systemen mit einer großen Anzahl an delokalisierten Elektronen keine chemisch sinnvolle Zerlegung zu.

zieren. Während das asymmetrische oxidative Additionsprodukt (**11**) einen *TM*-H- und einen Si-H-Bindungspfad aufweist, ist die letztgenannte Bindung im symmetrischen oxidativen Additionsprodukt (**12**) weiter geschwächt, so dass an Stelle des Si-H- ein *TM*-Si-Bindungspfad auftritt, während der *TM*-H-Bindungspfad ebenfalls vorhanden ist. Die in diesem Abschnitt betrachteten Systeme **7** weisen aber drei Bindungspfade in der *TM*-Si-H-Einheit auf, was exemplarisch für die Verbindung **7d** in Abbildung 6.5 veranschaulicht wird. Somit lassen sich die Verbindungen **7** als Zustand zwischen dem asymmetrischen und symmetrischen oxidativen Additionsprodukt verstehen, da sich die *TM*-H-Bindung bereits ausgebildet hat, während ein Si-H-Bindungspfad ebenfalls vorhanden ist.

Für eine analoge Klassifikation durch die Kopplungskonstante $J(\text{Si,H})$ erwartet man ebenfalls Werte zwischen denen des asymmetrischen bzw. symmetrischen oxidativen Additionsprodukts (-56 bzw. +47 Hz), was einer weitgehenden gegenseitigen Aufhebung der einzelnen Beiträge $^1J(\text{Si,H})$ und $^2J(\text{Si,H})$ im klassischen Bild entspricht. Betrachtet man die Beiträge der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung zur Kopplungskonstante $J(\text{Si,H})$, die bei den Verbindungen **7a**, **7b**, **7c**, **7d** dominieren (siehe Tabelle A.8), so findet in der Tat ein Wechsel des Vorzeichens zwischen **7a** (-24 Hz) und **7b** (+21 Hz) statt. Dabei zeigt $J(\text{Si,H})$ von **7a** eine gute Übereinstimmung mit der ebenfalls negativen Kopplungskonstante von -28 Hz des elektronisch verwandten Systems $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2\text{H})$ **7a'**, für deren Betrag 28 Hz gemessen wurde. [556] Ebenfalls wächst $J(\text{Si,H})$ mit zunehmender Zahl der elektronegativeren Chlorsubstituenten (*R1* – *R3* in Abbildung 6.6a) bis zu einem Wert von +58 Hz für **7d**, wobei sich ein Chlor-Ligand jeweils in *trans*-Stellung zu dem verbrückenden Wasserstoff-Atom des Silans befindet, da dieser Substituent (*R3*) einen besonders starken Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen dem Ti-Atom und dem Silan besitzt. [67, 122]

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass die Kopplungskonstanten von **7a** und **7b** einen vergleichbaren Betrag besitzen und nur unterschieden werden können, wenn auch das Vorzeichen von $J(\text{Si,H})$ bekannt ist. Eine experimentelle Bestimmung des Vorzeichens von $J(\text{Si,H})$ wurde daher für das elektronisch verwandte System $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPhHCl})$ **7b'** durchgeführt. Da dieses System über einen terminalen Wasserstoffliganden des Silans verfügt, konnte mit einem COSY-Experiment [557] $J(\text{Si,H}) = +15$ Hz (also mit positivem Vorzeichen) bestimmt werden. [123, 558, 559] Ein solcher Wert stimmt sowohl mit dem berechneten Wert für **7b'** (+24 Hz) als auch mit dem analogen System **7b** (+21 Hz) überein, wodurch die Werte von $J(\text{Si,H})$ aus den DFT-Rechnungen bestätigt und im

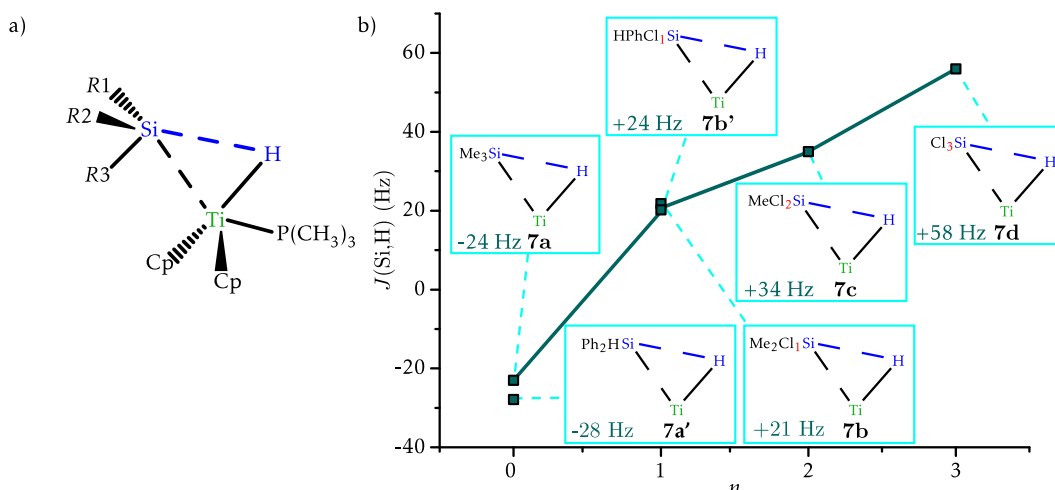


Abbildung 6.6: a) Schematische Darstellung der Systeme 7 ($R1 = R2 = R3 = \text{CH}_3$, **a**; $R1 = R2 = \text{Ph}$, $R3 = \text{H}$, **a'**; $R1 = R2 = \text{CH}_3$, $R3 = \text{Cl}$, **b**; $R1 = \text{Ph}$, $R2 = \text{H}$, $R3 = \text{Cl}$, **b'**; $R1 = \text{CH}_3$, $R2 = R3 = \text{Cl}$, **c**; $R1 = R2 = R3 = \text{Cl}$, **d**) sowie b) die Abhängigkeit der Kopplungskonstante $J(\text{Si,H})$ dieser Systeme von der Anzahl der Chlor-Substituenten an den Stellen $R1 - R3$.

Folgenden analysiert werden. [560]

Eine Zerlegung von $J(\text{Si,H})$ in Paare besetzter und virtueller Molekülorbitale liefert die Beiträge, die für die Bestimmung der Kopplungskonstante relevant sind. Für das System 7 können zwei solcher Paare identifiziert werden, die jeweils das gleiche virtuelle Orbital (LUMO+4) beinhalten (siehe Abbildung 6.7). Das besetzte Molekülorbital HOMO-33 (Abbildung 6.7d) beschreibt die kovalente σ -Bindung zwischen dem Si- und dem H-Atom, die in einem solchen nichtklassischen Silan-Komplex immer noch vorhanden ist. Deren Wechselwirkung mit dem LUMO+4 (Abbildung 6.7b) liefert einen Beitrag von -40 Hz zur Kopplungskonstante, welcher wie im freien Silan ($J(\text{Si,H}) = -367$ Hz für SiHCl_3) ein negatives Vorzeichen aufweist, aber durch die Aktivierung der Si-H-Bindung einen geringeren Betrag besitzt. Die Bindungsaktivierung kommt durch die $\text{Ti} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})$ - π -Rückbindung zustande (Abbildung 6.7d), deren Stärke sehr sensitiv auf die Elektronegativität des Liganden auf der *trans*-Seite des verbrückenden Wasserstoffatoms, in diesem Fall ein Cl-Atom, reagiert. [67] Die bindende Wechselwirkung zwischen einem Ti-*d*-Orbital und dem Si- bzw. H-Atom hat zur Folge, dass zwischen den beiden letztgenannten eine antibindende Wechselwirkung vorliegt, die für die Aktivierung der Si-H-Bindung eine entscheidende Rolle spielt. Eine solche antibindende Wechsel-

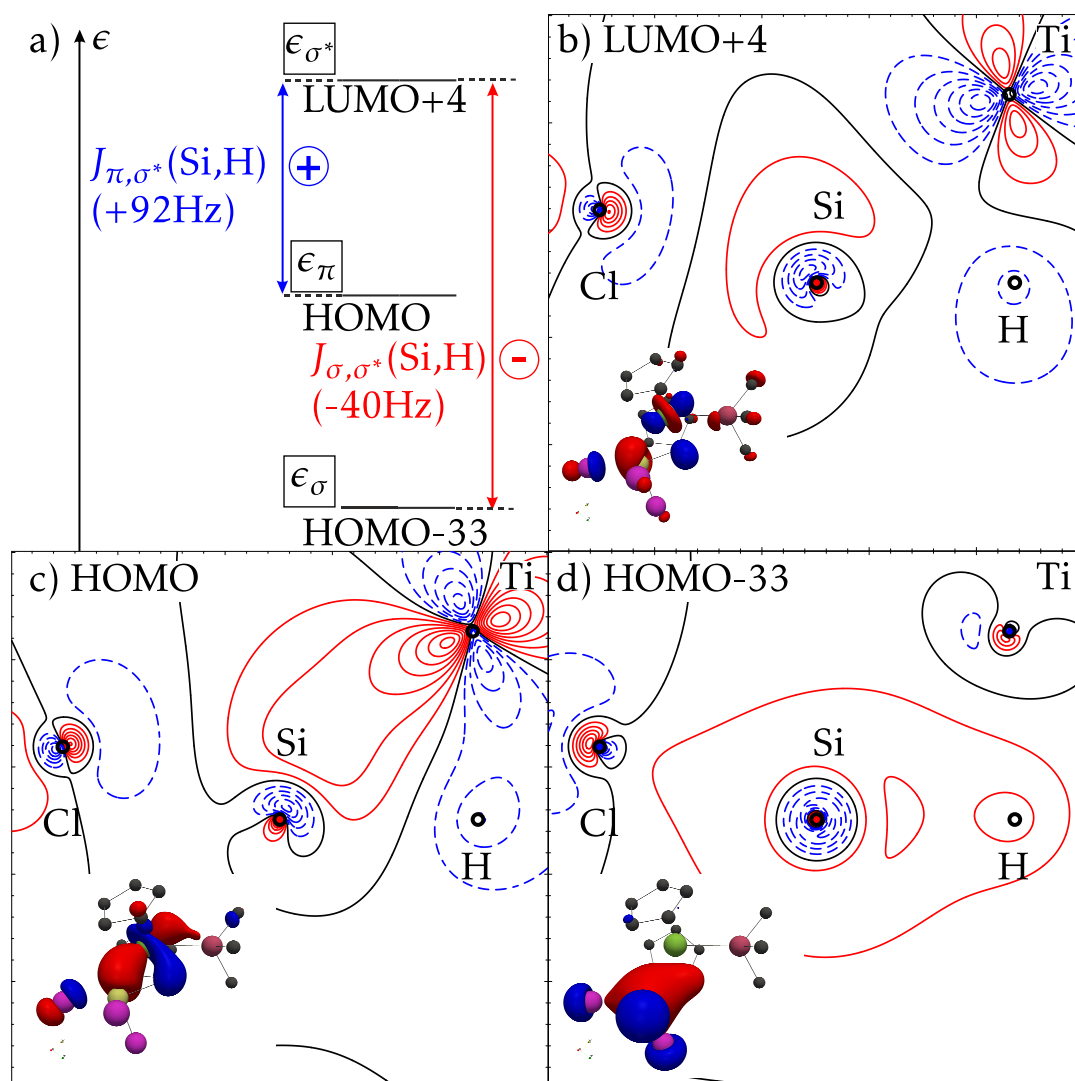


Abbildung 6.7: Isokonturliniendarstellung der Molekülorbitale LUMO+4 (b), HOMO (c) und HOMO-33 (d) von **7d** bei $\pm n \cdot 0.05$ au ($n = 0, 1, 2, \dots, 19$; positive Werte rot, negative Werte blau gestrichelt und die Kontur bei 0 in schwarz) zusammen mit deren Isooberflächendarstellung bei 0.05 au (klein) sowie deren Beiträge zur Kopplungskonstante $J(\text{Si,H})$ anhand eines MO-Schemas (a).

wirkung zwischen dem Si- und H-Atom des Silans ist auch bei dem virtuellen Orbital LUMO+4 zu beobachten, allerdings beschreibt dieses Orbital ebenfalls eine antibindende Wechselwirkung zwischen diesen beiden Atomen und dem Ti-Atom. Durch das identische Vorzeichen des HOMO bzw. LUMO+4 jeweils an der Position des Si- bzw. H-Atoms (jeweils positiv bzw. negativ) liefert dieses Paar von MOs einen positiven Beitrag von +93 Hz zu der Kopplungskonstante $J(\text{Si,H})$, welcher eine vergleichbare Rolle wie ${}^2J(\text{Si,H})$ im klassischen Bild der $2c2e$ -Bindungen einnehmen kann. Analog dazu lässt sich das negative Vorzeichen des Paares HOMO-33/LUMO+4 verstehen, bei der das HOMO-33 jeweils ein positives Vorzeichen an den jeweiligen Atompositionen aufweist. Durch den Wechsel des Vorzeichens im LUMO+4 von positiv (Si) zu negativ (H) erwartet man nach Gleichung 6.2 einen negativen Beitrag zu $J(\text{Si,H})$, welcher bereits identifiziert wurde. Durch die Beiträge dieser beiden Paare von MOs lässt sich die gesamte Kopplungskonstante von +58 Hz bereits erklären, was bedeutet, dass die Beiträge der $\text{Ti} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})$ - π -Rückbindung gegenüber der kovalenten Si-H- σ -Bindung dominieren. Ein entscheidender Anteil am Unterschied der Stärke von $J_{\sigma,\sigma^*}(\text{Si,H})$ zu $J_{\pi,\sigma^*}(\text{Si,H})$ kann über die Energie der beteiligten MOs erklärt werden, deren Differenz im Nenner von Gleichung 6.2 steht. Da die Differenz zwischen dem HOMO und dem LUMO+4 geringer ist als die zwischen HOMO-33 und LUMO+4, verhält sich die Kopplungskonstante genau reziprok dazu, was einen größeren Wert von $J_{\pi,\sigma^*}(\text{Si,H})$ im Vergleich zu $J_{\sigma,\sigma^*}(\text{Si,H})$ zur Folge hat.

Tabelle 6.2: Kopplungskonstante $J(\text{Si,H})$ von Verbindung **7** unter Berücksichtigung der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung^a sowie die Beiträge von $J_{i,\text{tot}}(\text{Si,H})$ (in Hz) durch Zerlegung in die Beiträge der einzelnen besetzten MOs nach Gleichung 6.3.

Verbindung	7a	7b	7b'	7c	7d	7d ^b
$J_{\sigma,\text{tot}}(\text{Si,H})$	-67	-64	-50	-64	-65	-40
$J_{\pi,\text{tot}}(\text{Si,H})$	+51	+73	+72	+99	+144	+93
restliche Beiträge ^c	-8	+12	+2	-1	-21	+5
$J(\text{Si,H})$	-24	+21	+24	+34	+58	+58

^a Für eine Zusammenfassung der Kopplungskonstante $J(\text{Si,H})$ unter Berücksichtigung aller vier Ramsey-Terme [561] siehe A.8 im Anhang.

^b Beiträge von J_{i,σ^*} der besetzten MOs und dem virtuellen MO LUMO+4 nach Gleichung 6.2; zur Visualisierung der Werte siehe Abbildung 6.7.

^c Summe der Beiträge $J_{i,\text{tot}}(\text{Si,H})$ der besetzten MOs (Index i), die nicht explizit aufgeführt werden.

Mit einer analogen Zerlegung von $J(\text{Si,H})$ in die Beiträge der einzelnen MOs lässt sich auch der Grund für das Verhalten der Kopplungskonstante in **7a**, **7b**, **7c**, **7d** finden, die bei steigender Anzahl an Chlor-Substituenten monoton wächst. Allerdings müssten in den Systemen **7a**, **7b**, **7c** mehr als zwei Paare von besetzten bzw. virtuellen MOs betrachtet werden, da mit sinkender Anzahl der Chlor-Substituenten die Zahl der virtuellen MOs steigt, die einen signifikanten Beitrag zur Kopplungskonstante leisten. Da aber nach wie vor nur zwei besetzte Orbitale für die Zerlegung von $J(\text{Si,H})$ notwendig sind, wird die Kopplungskonstante nach Gleichung 6.3 zerlegt, die die Beiträge eines besetzten MOs mit allen virtuellen Orbitalen beschreibt. Eine solche Zerlegung liefert für **7d** die Werte $J_{\sigma,\text{tot}}(\text{Si,H}) = -65$ Hz bzw. $J_{\pi,\text{tot}}(\text{Si,H}) = +144$ Hz (siehe Tabelle 6.2), durch die, wie bereits diskutiert, das Dominieren der $\text{Ti} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})$ - π -Rückbindung gegenüber der kovalenten Si-H- σ -Bindung gezeigt werden kann. Betrachtet man den Verlauf von $J_{\sigma,\text{tot}}(\text{Si,H})$ mit sinkender Anzahl an Chlor-Substituenten, so bleibt dessen Beitrag weitgehend konstant und pendelt zwischen Werten von -50 Hz für **7b'** und -67 Hz für **7a** (siehe Tabelle 6.2). Im Gegensatz dazu steigen die Beiträge $J_{\pi,\text{tot}}(\text{Si,H})$ systematisch mit steigender Anzahl an Chlor-Substituenten ausgehend von einem Wert von +51 Hz für **7a** über +72 Hz für **7b'**, für das die Kopplungskonstante $J(\text{Si,H})$ experimentell bestimmt wurde, auf +144 Hz für **7d**. Dadurch kann für die monotone Zunahme von $J(\text{Si,H})$ inklusive des Vorzeichenwechsels zwischen **7a** und **7d** eine Stärkung der $\text{Ti} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})$ - π -Rückbindung verantwortlich gemacht werden, während die kovalente Si-H- σ -Bindung sich in der Reihe **7** nicht ändert.

Eine solche Änderung der chemischen Wechselwirkung, wie sie das MO-Bild für **7** nahe legt, lässt sich sowohl im Ladungsdichtebild als auch anhand der Bindungslängen nachvollziehen. Da **7** durch die Existenz von drei Bindungspfaden (siehe Abbildung 6.5 für die Bindungspfade von **7d**) einen Zustand zwischen der asymmetrischen und symmetrischen oxidativen Addition einnimmt, ist die Ausbildung der Ti-H-Bindung bei **7** bereits weitgehend abgeschlossen. Dies zeigt sich sowohl an der Ti-H-Bindungslänge, die nur marginal zwischen 1.75 Å für **7a** und 1.76 Å für alle weiteren betrachteten Verbindungen variiert, als auch an der Elektronendichte des Ti-H-BCPs, die zwischen 0.54 eÅ^{-3} für **7b'** und 0.56 eÅ^{-3} für z.B. **7d** und **7a** (siehe Tabelle 6.3) liegt. Die Si-H-Bindungslänge zeigt ebenfalls nur eine geringe Änderung in der Serie **7** (zwischen 1.81 Å bei **7b'** und 1.85 Å bei **7d**), ebenso lässt sich in dem konstanten Beitrag von $J_{\sigma,\text{tot}}(\text{Si,H})$ zur Kopplungskonstante kein Trend bei zunehmender Anzahl an Chlorsubstituenten erkennen. Diese Tatsache wird durch die Elektronendichte am Si-H-BCP, die Werte zwischen 0.50 eÅ^{-3}

Tabelle 6.3: Topologie der Elektronendichte an den kritischen Punkten sowie die Bindungslängen der Ti-Si-H-Einheit der Verbindungen **7**.

Verbindung	CP ^a	Bindungslänge (Å)	$\rho(\mathbf{r}_c)$ ($e\text{\AA}^{-3}$)	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ ($e\text{\AA}^{-5}$)	ϵ
7a	Ti-Si	2.63	0.39	0.5	4.14
	Ti-H	1.75	0.56	3.2	0.38
	Si-H	1.83	0.50	-1.6	0.34
	RCP	–	0.39	1.0	–
7b	Ti-Si	2.56	0.43	0.1	0.85
	Ti-H	1.76	0.55	3.4	0.43
	Si-H	1.82	0.51	-1.5	0.37
	RCP	–	0.41	1.7	–
7b'	Ti-Si	2.52	0.45	0.0	0.67
	Ti-H	1.76	0.54	3.5	0.47
	Si-H	1.81	0.52	-1.6	0.40
	RCP	–	0.42	1.9	–
7c	Ti-Si	2.53	0.44	0.2	0.67
	Ti-H	1.76	0.55	3.3	0.40
	Si-H	1.82	0.52	-1.6	0.35
	Ti-Si-H	–	0.42	2.0	–
7d	Ti-Si	2.51	0.44	0.3	0.52
	Ti-H	1.76	0.56	3.1	0.34
	Si-H	1.85	0.51	-1.4	0.34
	RCP	–	0.41	2.3	–

^a Der Ti-Si-H-ringkritische Punkt wird als RCP bezeichnet. Bei den übrigen CPs handelt es sich um BCPs.

für **7a** und $0.52 e\text{\AA}^{-3}$ für **7b'**, **7c** aufweist, bestätigt. Die Änderung der Wechselwirkung zwischen dem Ti-Atom und dem koordinierten Silan lässt sich vor allem an der Ti-Si-Bindungslänge ablesen, die von 2.63 Å in **7a** über 2.56 Å in **7b** bzw. 2.53 Å in **7c** auf 2.51 Å in **7d** fällt. Diese Beobachtung spricht für eine Zunahme der $\text{Ti} \rightarrow \sigma^*(\text{H}-\text{Si}-\text{Cl})-\pi$ -Rückbindung bei zunehmender Anzahl an Chlorsubstituenten, die bereits durch die Zunahme der Beiträge von $J_{\pi, \text{tot}}(\text{Si}, \text{H})$ zur Kopplungskonstante erwartet wurde. Die Ti-Si-Bindungslänge von **7b'** passt mit 2.52 Å allerdings nicht exakt in diese Reihe, was möglicherweise mit dem größeren sterischen Bedarf des Phenyl- im Vergleich zu einem Methyl liganden zusammenhängt.

Die Zunahme der $\text{Ti} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})$ - π -Rückbindung lässt sich an Hand der Elektronendichte am Ti-Si-BCP nicht für alle Verbindungen der Serie **7** nachverfolgen, da der Wert der Elektronendichte am BCP in einem solchen Bindungsszenario auch empfindlich von der Krümmung des Bindungspfades und damit von der Position des BCPs abhängt. Allerdings wird durch die Zunahme der Elektronendichte von $0.39 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ für **7a** zu $0.43 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ für **7b** wiederum die Bedeutung des Liganden auf der *trans*-Seite des verbrückenden Wasserstoffatoms bestätigt, welcher zu der größten Änderung der Kopplungskonstante $J(\text{Si,H})$ von -24 Hz für **7a** auf $+21 \text{ Hz}$ für **7b** entlang dieser Serie führt.

Um die Zunahme der $\text{Ti} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})$ - π -Rückbindung anhand der Elektronendichteverteilung zu verfolgen, wird im Folgenden die Deformationsdichte am Beispiel der Systeme **7a** und **7d** betrachtet. Dabei wurde nicht wie üblich die Referenzelektronendichte des Promoleküls aus der Summe von nicht wechselwirkenden Atomen im jeweiligen Grundzustand berechnet, sondern es wurden zunächst für jedes System die Stockholder-Ladungen (siehe Abschnitt 2.2.2) berechnet. Bei der angularen Integration der Stockholder-Atome wird automatisch die sphärisch-gemittelte Elektronendichte des Stockholder-Atoms berechnet, die nun für die Konstruktion des Promoleküls verwendet wird. Bei einer solchen Deformationsdichte werden im Wesentlichen die asphärischen Deformationen der Elektronendichteverteilung angezeigt (siehe Abbildung 6.8), während sich die Information über die sphärischen Deformationen wie Kontraktion und Expansion der Elektronendichteverteilung in den berechneten sphärisch-gemittelten Stockholder-Atomen befindet. [562] Dadurch lassen sich mit einer solchen Deformationsdichte auch die Polarisierungen in unmittelbarer Nähe der Atomkerne auflösen, also in dem Bereich, in dem die NMR-Eigenschaften eines Systems besonders empfindlich auf eine Änderung der lokalen elektronischen Struktur reagieren. Für die Berechnung der sphärisch-gemittelten Stockholder-Atome wurde eine lokal modifizierte Version des DENPROP-Programms [253] verwendet.

Betrachtet man die Deformationsdichte von **7d** (siehe Abbildung 6.8), so zeigt sich um das Si-Atom ein Dipol, der in Richtung des Ti-Atoms zeigt. Ein solcher Dipol wurde bereits in einem einzelnen Si-Si-NBO im Rahmen einer Analyse der Si-Si-Bindung in $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$ beobachtet, das als Modellsystem für α -Silizium verwendet wurde. [99] Die Orientierung des Dipols zum Übergangsmetallatom kann durch eine MO-Analyse erklärt werden, da die Beiträge des Si-Atoms zu dem HOMO-33, das die Si-H- σ -Bindung beschreibt, fast ausschließlich s-Beiträge sind. Während etwa 34% des HOMO-33 aus solchen Si-s-Beiträgen bestehen, tragen die

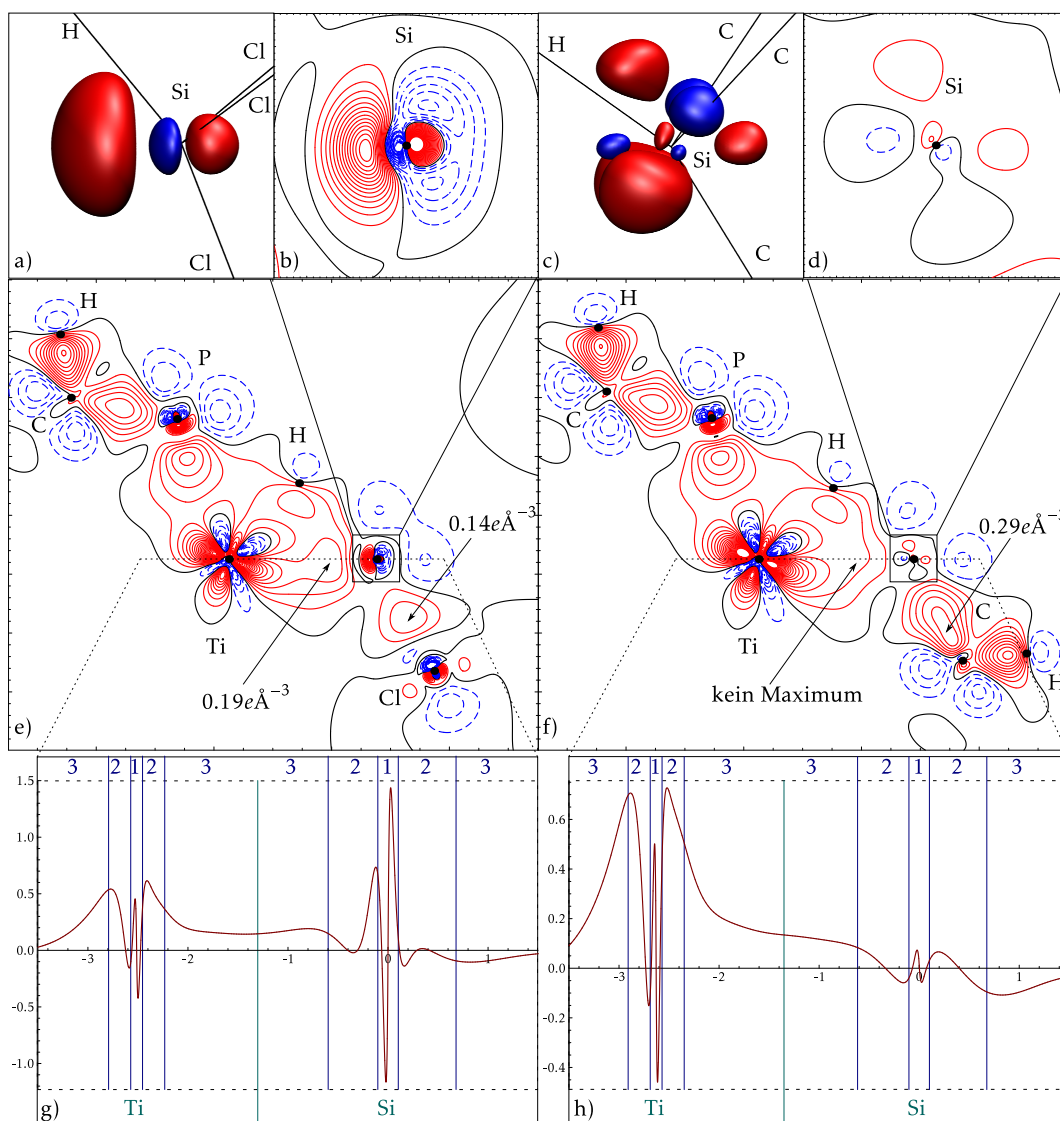


Abbildung 6.8: Deformationsdichte mit sphärisch-gemittelten Stockholder-Atomen bei der Konstruktion des Promoleküls als Isooberflächendarstellung bei 0.40 (a) und $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ (c), Isokonturliniendarstellung bei $\pm n \cdot 0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ($n = 0, 1, 2, \dots, 19$) (positive Konturwerte rot durchgezogen, negative Konturwerte blau gestrichelt und die Kontur bei null schwarz) in der Umgebung des Si-Atoms (b,d) sowie um das gesamte Molekül (e,f) und als 1d-Schnitt entlang der Ti-Si-Achse (g,h) für **7d** (a,b,e,g) und **7a** (c,d,f,h). Die blauen, horizontalen Linien in (g,h) zeigen die Grenzen der elektronischen Schalen an, die durch die Minima der ELF entlang dieser Achse festgelegt werden, während die grüne Linie die Grenze zwischen dem Ti- und Si-Atom wiedergibt, wie sie durch die Zero-Flux-Oberfläche im Rahmen der QTAIM bestimmt wird.

p -Orbitale des Si-Atoms praktisch nicht ($<1\%$) zu dem MO bei. Dadurch führt die direkte Si-H-Wechselwirkung zu keiner asphärischen Deformation der Elektrodichteverteilung, die in Abbildung 6.8 gezeigt wird. Im Gegensatz dazu tragen im HOMO, das die $\text{Ti} \rightarrow \sigma^*(\text{H}-\text{Si}-\text{Cl})-\pi$ -Rückbindung beschreibt, die s - und die p -Beiträge des Si-Atoms mit jeweils 8% zu gleichen Teilen bei, weshalb sich die lokale elektronische Struktur als sp -Hybrid beschreiben lässt. Des Weiteren kann die Si-Cl-Bindung als überwiegend ionisch beschrieben werden, was sich durch eine relativ geringe Akkumulation der Deformationsdichte im Bindungsbereich zwischen dem Si- und dem Cl-Atom von $0.14 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ zeigt. Dadurch wird die Deformationsdichte um das Si-Atom durch die Wechselwirkung mit dem Ti-Atom dominiert und es kommt zur Ausbildung des besagten Dipols. Dieser zeigt ein Maximum bei etwa $0.19 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ auf der dem Metall zugewandten Seite (siehe Abbildung 6.8c), dessen Abstand zum Si-Atom dessen dritter Schale entspricht (siehe 6.8d). Durch die nodale Struktur der beteiligten s - und p -Orbitale befindet sich in der zweiten Schale das Maximum der Deformationsdichte ebenfalls auf der *cis*-Seite, während sich in der ersten Schale des Si-Atoms die Polarisierung umkehrt und sich das Maximum auf der *trans*-Seite des Ti-Atoms befindet. Damit zeigt die Deformationsdichte in der Umgebung des Si-Atoms das gleiche Verhalten bei subatomarer Auflösung wie es für ein einzelnes Si-Si-NBO in $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$ [99] erwartet wird. Des Weiteren stimmt die Polarisierung um das Ti-Atom entlang des 1d-Schnittes gut mit dem Polarisationsmuster um das Sc-Atom in **1** überein. [384] Das stärkste Maximum zeigt sich in der Valenzschale auf der *trans*-Seite zum Bindungspartner, in der zweiten Schale dagegen auf der *cis*-Seite, während es in der ersten Schale wiederum auf der *trans*-Seite zum Liganden befindet. Das unterschiedliche Verhalten des Polarisationsmusters des Ti- bzw. des Si-Atoms bei subatomarer Auflösung kann durch die Beiträge zum LCAO der an der Bindungsbildung beteiligten Orbitale erklärt werden, wobei nur im ersten Fall d -Orbitale signifikant beitragen (siehe Abschnitt 3).

Neben dem Unterschied der lokalen elektronischen Struktur des Si-Atoms in **7d** im Vergleich zum Ti-Atom, lässt sich auch ein Unterschied zu dem Si-Atom in **7a** feststellen. Bei letzterem ist die $\text{Ti} \rightarrow \sigma^*(\text{H}-\text{Si}-\text{Cl})-\pi$ -Rückbindung deutlich schwächer ausgeprägt, so dass im Valenzbereich kein lokales Maximum in Richtung des Ti-Atoms in der Deformationsdichte ausgebildet wird. Dafür tragen hier die Si-C-Bindungen zur asphärischen Deformation um das Si-Atom bei, da diese deutlich kovalenter sind als die Si-Cl-Bindungen in **7d**, was durch den größeren Wert des Maximums der Deformationsdichte entlang der Bindung ($0.29 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) verdeutlicht wird. Damit wird das Polarisationsmuster um das Si-Atom in **7a** durch das Zusam-

menspiel von vier kovalenten Bindungen erzeugt, wie dies auch für die Gesamtelektronendichte im Modellsystem $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$ der Fall war. [99] Eine Überlagerung der vier Si-Si-NBOs führt dort in der zweiten Schale zu einer Akkumulation der Elektronendichte auf der *trans*-Seite zum Liganden, was auch in **7a** beobachtet wird (siehe z.B. die vier lokalen Maxima in Abbildung 6.8e). In dem Modellsystem $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$ zeigt sich keine Polarisierung der ersten Schale des Si-Atoms und es ist ein lohnendes Ziel für zukünftige Studien, zu überprüfen, ob das Fehlen einer Polarisierung in der ersten Schale in einem Zusammenhang mit dem Verschwinden des elektrischen Feldgradienten für eine solche Verbindung steht. Durch die Abweichung der lokalen Symmetrie um das Si-Atom in **7a** von der idealen T_d -Symmetrie zeigt sich eine Polarisierung der ersten Schale des Si-Atoms. Die Anwesenheit der Polarisierung der ersten Schale lässt, zusammen mit der Akkumulation der Deformationsdichte auf der *trans*-Seite in der zweiten Schale, auf eine ähnliche Wechselwirkung zwischen dem Si- und dem Ti- bzw. C-Atom schließen. Dies wird durch die Analyse des HOMO von **7a** bestätigt, bei dem die *s*- bzw. *p*-Beiträge des Si-Atoms etwa 11 bzw. 3% des MOs beschreiben, wodurch die lokale elektronische Struktur des Si-Atoms näherungsweise durch ein sp^3 -Hybrid beschrieben und damit gut mit der Situation in $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$ verglichen werden kann.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass mit Hilfe der auf sphärisch-gemittelten Stockholder-Atomen basierenden Deformationsdichte die unterschiedliche Stärke der $\text{Ti} \rightarrow \sigma^*(\text{H}-\text{Si}-\text{Cl})-\pi$ -Rückbindung in **7a** und **7d** verdeutlicht werden kann, die zur Zunahme der Kopplungskonstante $J(\text{Si}, \text{H})$ von -24 auf +58 Hz führt. Neben dem geringen Unterschied im Bindungsbereich zwischen dem Ti- und dem Si-Atom kann mit Hilfe der Deformationsdichte eine drastische Änderung des Polarisationsmusters in den inneren elektronischen Schalen des Si-Atoms, also bei subatomarer Auflösung, herausgearbeitet und diese mit den NMR-Eigenschaften korreliert werden.

6.2.2 Manganverbindungen

Nach den Ergebnissen des vorangegangenen Abschnitts lassen sich die Systeme **7** als Zwischenzustand zwischen einem asymmetrischen und symmetrischen oxidativen Additionsprodukt eines Silans an ein Übergangsmetallzentrum charakterisieren, was sich sowohl über das Ladungsdichtebild als auch die Verknüpfung des MO-Bildes mit den NMR-Kopplungskonstanten begründen lässt. Im Folgenden soll analog das System $\text{Cp}^\# \text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiMe}_{3-n}\text{Cl}_n)$ (**8**, $n = 0, 1, 2, 3$, **a-d**, siehe Abbildung 6.9a bzw. Abbildung 6.5) entlang der Reaktionskoordinate der oxidativen Ad-

dition eines Silans an ein Übergangsmetallzentrum eingeordnet werden. Diese Art von Verbindung war bereits mehrfach Gegenstand von sowohl experimentellen als auch theoretischen Studien und wurde ebenfalls als nichtklassische Silanverbindung charakterisiert. [63, 119–121, 497, 563–568] Das Vorzeichen der Kopplungskonstante $J(\text{Si},\text{H})$ des elektronisch verwandten Systems $\text{Cp}^\# \text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$ (**11**) konnte mit Hilfe von COSY-Messungen [557] als negativ bestimmt werden, [123] was zusammen mit dem gemessenen Absolutwert $|J(\text{Si},\text{H})| = 64 \text{ Hz}$ [569] gut mit der Kopplungskonstante $J(\text{Si},\text{H}) = -68 \text{ Hz}$ aus der DFT-Rechnung übereinstimmt.

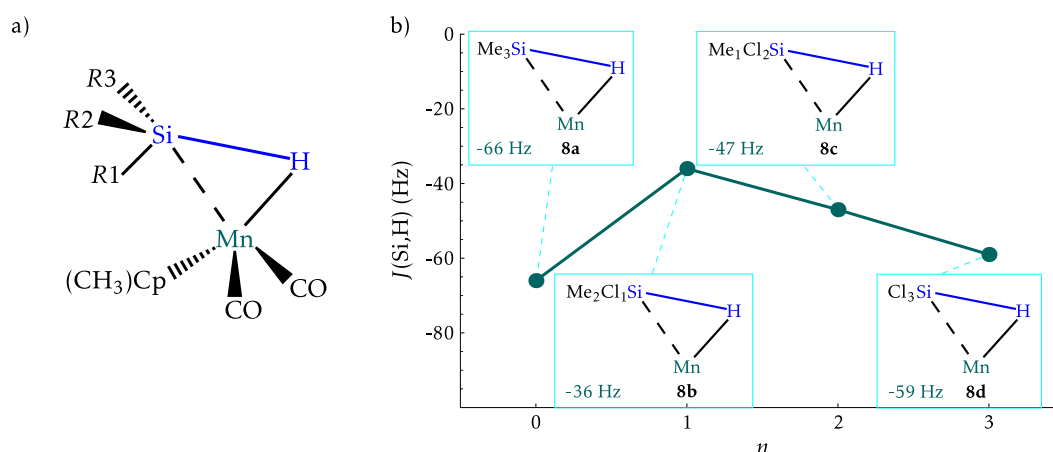


Abbildung 6.9: a) Schematische Darstellung der Systeme **8** ($R1 = R2 = R3 = \text{CH}_3$, **a**; $R1 = R2 = \text{CH}_3$, $R3 = \text{Cl}$, **b**; $R1 = \text{CH}_3$, $R2 = R3 = \text{Cl}$, **c**; $R1 = R2 = R3 = \text{Cl}$, **d**) sowie b) die Abhängigkeit der Kopplungskonstante $J(\text{Si},\text{H})$ von der Anzahl der Chlor-Substituenten an den Stellen $R1 - R3$.

Die Kopplungskonstante $J(\text{Si},\text{H})$ von **8a** zeigt mit -66 Hz (siehe Abbildung 6.9b) eine gute Übereinstimmung zu der von **11**, das bereits als typischer Vertreter eines asymmetrischen oxidativen Additionsprodukts ausgemacht wurde. [63, 497] Betrachtet man die Änderung von $J(\text{Si},\text{H})$ mit zunehmender Anzahl elektronegativer Chlorsubstituenten, so steigt der Wert zunächst auf -36 Hz für **8b**, was analog zu **7** auf den Effekt des Liganden auf der *trans*-Seite zurückgeführt werden kann. [63, 119, 120, 497, 565, 566] Weitere Chlorsubstituenten des Silans führen allerdings nicht zu einer weiteren Zunahme der Kopplungskonstante, sondern diese fällt über -47 Hz für **8c** auf -59 Hz für **8d** ab. Bei einer solchen Abnahme der Kopplungskonstante von **8b** nach **8d** handelt es sich um den entgegengesetzten Trend, wie er in den Systemen **7** festgestellt und dort auf die Zunahme der

$TM \rightarrow \sigma^*(H-Si-Cl)-\pi$ -Rückbindung entlang dieser Serie zurückgeführt wird.

Um den Unterschied des Verlaufs von $J(Si,H)$ in **7** und **8** aufzuklären, wird die Kopplungskonstante des letztgenannten Systems ebenfalls (nach Gleichung 6.3) in die Beiträge der einzelnen besetzten MOs zerlegt. Neben der Si-H- σ -Bindung (HOMO-27) und der $Mn \rightarrow \sigma^*(H-Si-Cl)-\pi$ -Rückbindung (HOMO-7) liefert auch eine Mn-H- σ -Bindung (HOMO-1) einen signifikanten Beitrag zur Kopplungskonstante. Während sich das HOMO-27 und HOMO-7 in **8a** (siehe Abbildung 6.10) qualitativ wie die entsprechenden Beiträge (HOMO-33 bzw. HOMO) in **7d** verhalten, wird die Mn-H- σ -Bindung durch einen d_{z^2} -artigen Beitrag am Mn-Atom erzeugt (siehe Abbildung 6.10b). Dieser Beitrag überlagert sich konstruktiv mit dem des verbrückenden Wasserstoffatoms, aber er erzeugt auch in gewissem Maße eine $2e3c$ -Bindung zum Si-Atom. Dadurch liefern sowohl das Si- als auch das H-Atom Beiträge zum LCAO des HOMO-1, was sich in der Kopplungskonstante $J_{\sigma(Mn,H),tot}(Si,H)$ von +23 Hz widerspiegelt. Da die Einteilchen-Wellenfunktion an der Atomposition des Si-Atoms (positiv) das entgegengesetzte Vorzeichen wie an der Atomposition des H-Atoms (negativ) besitzt, hat dies für $J_{\sigma(Mn,H),tot}(Si,H)$ analog zu den Argumenten für $J_{\pi,tot}(Si,H)$ (siehe auch Abbildung 6.7 für die Argumentation für **7d**) ein positives Vorzeichen zur Folge, während $J_{\sigma,tot}(Si,H)$ weiterhin negativ ist.

Tabelle 6.4: Kopplungskonstante $J(Si,H)$ von Verbindung **8** unter Berücksichtigung der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung^a sowie die Beiträge von $J_{i,tot}(Si,H)$ (in Hz) durch Zerlegung in die Beiträge der einzelnen besetzten MOs nach Gleichung 6.3.

Verbindung	8a	8b	8c	8d
$J_{\sigma,tot}(Si,H)$	-82	-61	-72	-80
$J_{\sigma(Mn,H),tot}(Si,H)$	+23	+25	+18	+3
$J_{\pi,tot}(Si,H)$	+6	+14	+20	+41
restliche Beiträge ^b	-13	-14	-13	-23
$J(Si,H)$	-66	-36	-47	-59

^a Für eine Zusammenfassung der Kopplungskonstante $J(Si,H)$ unter Berücksichtigung aller vier Ramsey-Terme [561] siehe A.8 im Anhang.

^b Summe der Beiträge $J_{i,tot}(Si,H)$ der besetzten MOs (Index i), die nicht explizit aufgeführt werden.

Betrachtet man nun die Zunahme von $J(Si,H)$ von **8a** zu **8b**, nimmt der Beitrag von $J_{\pi,tot}(Si,H)$ auf +14 Hz analog zu **7** zu, was die Zunahme der Kopplungskon-

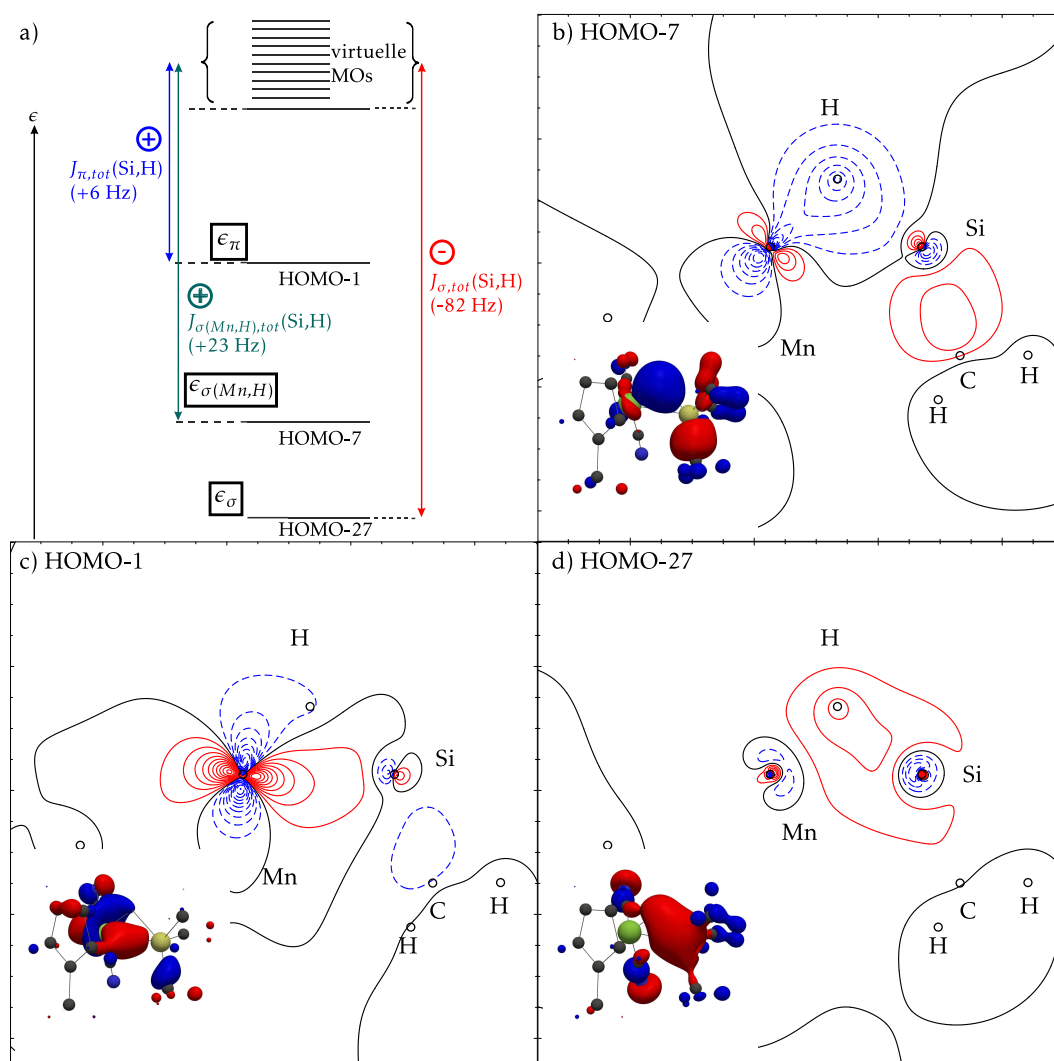


Abbildung 6.10: Isokonturliniendarstellung der besetzten Molekülorbitale HOMO-7 (b), HOMO-1 (c) und HOMO-27 (d) von **8a** bei $\pm n \cdot 0.05$ au ($n = 0, 1, 2, \dots, 19$; positive Werte rot, negative Werte blau gestrichelt und die Kontur bei 0 in schwarz) zusammen mit deren Isooberflächendarstellung bei 0.05 au (klein) sowie deren Beiträge $J_{i,tot}(Si,H)$ zur Kopplungskonstante von **8a** anhand eines MO-Schemas (a).

stante zu einem Teil erklären kann. Während der Beitrag $J_{\sigma(Mn,H),tot}(\text{Si,H})$ mit +23 für **8a** bzw. +25 Hz für **8b** nahezu unverändert bleibt, nimmt $J_{\sigma,tot}(\text{Si,H})$ von etwa -82 auf -61 Hz zu. Eine solche Zunahme von $J_{\sigma,tot}(\text{Si,H})$ ist in **7** nicht beobachtet worden, obwohl eine Stärkung der $TM \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})$ - π -Rückbindung durch die antibindende Wechselwirkung zwischen dem Si- und dem H-Atom zu einer Schwächung der Si-H-Wechselwirkung führen sollte. Während die $TM \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})$ - π -Rückbindung in allen Verbindungen der Serie **7** signifikant zu den Bindungsverhältnissen bzw. der Kopplungskonstante beiträgt, so zeigt sich bei **8a** mit +6 Hz ein fast vernachlässigbarer Beitrag von $J_{\pi,tot}(\text{Si,H})$, wohingegen diese Wechselwirkung in **8b** einen nennenswerten Beitrag zu $J_{\pi,tot}(\text{Si,H})$ liefert.

Der Beitrag $J_{\pi,tot}(\text{Si,H})$ steigt auch für die übrigen Verbindungen der Serie (+20 Hz für **8c** und +41 Hz für **8d**) analog zu dem Verhalten in **7** an, wobei es sich aber um den gegenläufigen Trend zur Kopplungskonstanten $J(\text{Si,H})$ handelt. Entlang dieser Serie sinkt allerdings der Beitrag $J_{\sigma(Mn,H),tot}(\text{Si,H})$ von +25 Hz für **8b** über +18 Hz für **8c** auf +3 Hz für **8d**, wobei deren Einfluss bei letztem System praktisch vernachlässigt werden kann. Betrachtet man die Summe von $J_{\sigma(Mn,H),tot}(\text{Si,H})$ und $J_{\pi,tot}(\text{Si,H})$ auf Grund ihres positiven Vorzeichens als Analogon zur ${}^2J(\text{Si,H})$ -Kopplung im klassischen Bild der $2c2e$ -Bindung, so ändert sich deren Beitrag bei der Substitution des zweiten bzw. dritten Chlorliganden nicht mehr signifikant (+39 Hz für **8b**, +38 Hz für **8b** und +43 Hz für **8d**). Diese beiden TM -Silan-Wechselwirkungen stehen in **8** in Konkurrenz und können daher nicht den Verlauf der Kopplungskonstante durch die Substitution der Methyl- durch Chlorliganden erklären. Allerdings nimmt der Wert von $J_{\sigma,tot}(\text{Si,H})$ entlang dieser Serie (-61 Hz für **8b**, -72 Hz für **8c** und -80 Hz für **8d**) ab, was sowohl qualitativ als auch quantitativ das Verhalten von $J(\text{Si,H})$ erklären kann. Die betragsmäßige Zunahme von $J_{\sigma,tot}(\text{Si,H})$ steht im Zusammenhang mit der Abnahme von $J_{\sigma(Mn,H),tot}(\text{Si,H})$ entlang der Serie. Nimmt die Mn-H- σ -Wechselwirkung ab, so beeinflusst dies auch die Si-H-Bindung, die in dem gleichen MO als $2e3c$ -Bindung beschrieben wird. Durch deren Abnahme kann $J_{\sigma,tot}(\text{Si,H})$ zunehmen und die zusätzliche Mn-H- σ -Bindung in **8** hat als konkurrierende Wechselwirkung sowohl zu der Si-H- σ - als auch zu der $Mn \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})$ - π -Rückbindung einen Einfluss auf das Bindungsszenario. Das Zusammenspiel der drei Beiträge $J_{\sigma,tot}(\text{Si,H})$, $J_{\sigma(Mn,H),tot}(\text{Si,H})$ und $J_{\pi,tot}(\text{Si,H})$ führt zu dem nicht-monotonen Verlauf der Kopplungskonstante, welcher ebenfalls von dem Verlauf in **7** abweicht.

Eine Änderung der Molekülorbitale, die den größten Beitrag zu $J(\text{Si,H})$ leisten, hat eine Änderung der Bindungsverhältnisse zu Folge, die sich auch in der Ge-

Tabelle 6.5: Topologie der Elektronendichte an den kritischen Punkten sowie die Bindungslängen der Mn-Si-H-Einheit der Verbindungen **8**.

Verbindung	CP ^a	Bindungslänge (Å)	$\rho(\mathbf{r}_c)$ ($e\text{Å}^{-3}$)	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ ($e\text{Å}^{-5}$)	ϵ
8a	Mn-Si	2.44	–	–	–
	Mn-H	1.54	0.81	4.7	0.20
	Si-H	1.75	0.55	-1.5	0.49
	RCP	–	–	–	–
8b	Mn-Si	2.36	–	–	–
	Mn-H	1.54	0.83	4.5	0.20
	Si-H	1.79	0.55	-1.7	0.79
	RCP	–	–	–	–
8c	Mn-Si	2.32	0.55	0.2	5.70
	Mn-H	1.54	0.84	4.3	0.20
	Si-H	1.79	0.57	-1.7	0.84
	RCP	–	0.55	0.5	–
8d	Mn-Si	2.29	0.57	0.0	1.22
	Mn-H	1.54	0.84	4.1	0.19
	Si-H	1.80	0.58	-1.6	0.83
	RCP	–	0.56	1.0	–

^a Der Mn-Si-H-ringkritische Punkt wird als RCP bezeichnet. Bei den übrigen CPs handelt es sich um BCPs.

samtelektronendichteverteilung sowie den entsprechenden Bindungslängen zeigt. Betrachtet man zunächst die Mn-H-Bindung, so fällt auf, dass sich diese bereits auf dem Stadium des asymmetrischen oxidativen Additionsprodukt vollständig ausgebildet hat. Deshalb ist der Mn-H-Bindungsabstand in allen vier Verbindungen 1.54 Å (siehe Tabelle 6.5) und gleichzeitig ändert sich die Elektronendichte am Mn-H-BCP nur geringfügig zwischen 0.81 eÅ^{-3} für **8a** und 0.84 eÅ^{-3} für **8c**, **8d** ändert. Diese Änderung findet hauptsächlich zwischen **8a** und **8b** statt, also zwischen den beiden Systemen, für die die Summe von $J_{\pi,tot} + J_{\sigma(Mn,H),tot}$ wächst. Keine Veränderung zeigt auch die Si-H-Bindungslänge, die zwischen **8b** und **8d** praktische gleich bleibt (1.79 Å für **8b** bzw. 1.80 Å für **8d**). Allerdings nimmt für diese drei Verbindungen die Elektronendichte am Si-H-BCP von 0.55 für **8b** über 0.57 für **8c** auf 0.58 eÅ^{-3} für **8d** geringfügig, aber monoton zu, was mit der betragsmäßigen Zunahme des Beitrags $J_{\sigma,tot}(\text{Si,H})$ zur Kopplungskonstante (siehe Tabelle 6.2.2) einhergeht. Die Zunahme des Beitrags $J_{\sigma,tot}(\text{Si,H})$ von **8a** zu **8b** legt eine Änderung der Si-H- σ -Bindung nahe, die sich aber nicht in der Elektronendichte am Si-H-BCP ablesen lässt, die für beide Verbindungen identisch ist. Die Elongierung der Si-H-Bindung von 1.75 Å für **8a** auf 1.79 Å für **8b** korreliert allerdings mit der Änderung von $J_{\sigma,tot}(\text{Si,H})$, dieser Effekt wird aber in der Elektronendichte kompensiert und zwar vermutlich durch den unterschiedlichen Abstand des Si-H-BCPs um Mn-Atom.

Der Mn-Si-Abstand nimmt ebenfalls von 2.44 Å für **8a** auf 2.29 Å in **8d** monoton ab, wobei ein solcher Trend bereits für **7** beobachtet werden konnte. Die Abnahme des Mn-Si-Abstandes geht mit der Stärkung der $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})-\pi$ -Rückbindung einher, durch die der Beitrag $J_{\pi,tot}(\text{Si,H})$ monoton für die Verbindung **8** zunimmt. Die Zunahme der $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})-\pi$ -Rückbindung lässt sich auch an Hand der Elektronendichte nachvollziehen, denn während sich in **8a** und **8b** analog zu **11** kein Mn-Si-Bindungspfad zeigt (siehe Abbildung 6.5c bzw. 6.1b für die Bindungspfade von **8a** bzw. **11**), bildet sich ein solcher Bindungspfad in **8c** und **8d** aus. Neben dem BCP, dessen Elektronendichte von 0.55 eÅ^{-3} für **8c** auf 0.57 eÅ^{-3} für **8d** zunimmt, tritt in den beiden Verbindungen ein zusätzlicher RCP auf. Ein solche gegenseitige Auslöschung eines BCP und eines RCP wird als *bond catastrophe* bezeichnet. [143] Die hohe Elliptizität (5.70) am Mn-Si-BCP von **8c** ist ebenfalls typisch für ein solches Szenario, bei dem topologisch instabile Bindungspfade verschwinden. Bei Anwesenheit eines Mn-Si-BCPs besitzen **8c** und **8d** die gleichen Bindungspfade in der TM-Si-H-Einheit wie die Verbindung **7** (siehe Abbildung 6.5), wodurch die beiden Verbindungen genauso wie **7** als Zwischenstufe

zwischen asymmetrischen und symmetrischen oxidativen Additionsprodukten betrachtet werden können.

Die Ähnlichkeit der Bindungsverhältnisse zwischen **7d** und **8d** lässt sich auch in der Deformationsdichte betrachten (siehe Abbildung 6.11), für deren Berechnung wiederum die sphärisch-gemittelten Stockholder-Atome als Referenz verwendet wurden. Betrachtet man speziell den Valenzbereich der Mn-Si-H-Einheit, so treten die größten Unterschiede um das Mn-Atom auf, was auf die größere Anzahl der *d*-Elektronen im Vergleich zum Ti-Atom zurückgeführt werden kann. Vor allem um das Si-Atom ist die asphärische Deformation in **8d** wiederum ein Dipol, der auf das Mn-Atom zeigt. Dies deckt sich mit den bisherigen Ergebnissen, die eine vernachlässigbare Mn-H- σ -Bindung ($J_{\sigma, tot}(\text{Si}, \text{H}) = +3$ Hz) nahelegen. Außerdem besteht das HOMO-27, das die Si-H- σ -Wechselwirkung beschreibt, zu etwa 30% aus *s*-Beiträgen des Si-Atoms, während die *p*-Beiträge des Si-Atoms mit weniger als einem Prozent vernachlässigbar sind. Durch den ionischen Charakter der drei Si-Cl-Bindungen wird das Polarisationsmuster um das Si-Atom durch den besagten Dipol beschrieben, dessen Deformationsdichte im Valenzbereich ein Maximum mit einer Höhe von $0.18 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ besitzt. Auch wenn dieser Wert auf den ersten Blick von dem entsprechenden Maximum in **7d** ($0.19 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) kaum zu unterscheiden ist, so zeigt sich in den inneren elektronischen Schalen des Si-Atoms, dass die Polarisation in **8d** wesentlich schwächer ausgeprägt ist, da zum Beispiel das Maximum in der ersten Schale mit $0.78 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in **8d** einen fast um den Faktor zwei geringeren Wert als **7d** mit $1.49 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ besitzt. Dies spricht für eine schwächere $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H}-\text{Si}-\text{Cl})$ - π -Rückbindung, was zu einem geringeren Beitrag von $J_{\pi, tot}(\text{Si}, \text{H})$ und damit zu einer insgesamt negativen Kopplungskonstante $J(\text{Si}, \text{H})$ führt.

Wie sich bereits durch die Betrachtung der bindungskritischen Punkte in **8** gezeigt hat, ist die Bildung der Mn-H-Bindung nahezu vollständig abgeschlossen, wodurch auch in der Deformationsdichte von **8a** (siehe Abbildung 6.11) kaum Unterschiede im Vergleich zu **8d** vorhanden sind. Allerdings zeigt sich eine andere asphärische Deformation der Elektronendichteverteilung um das Si-Atom, welche bei den bislang betrachteten Verbindungen noch nicht beobachtet wurde. Die Deformation besitzt wie bei **8d** die Form eines zum Mn-Atom orientierten Dipols, weist aber nun das entgegengesetzte Vorzeichen auf. Somit befindet sich in der zweiten Schale des Si-Atoms in **8a** auf der *cis*-Seite ein Minimum, welches sich in der ersten Schale nun auf der *trans*-Seite findet. Eine mögliche Ursache für die Änderung der Polarisation stellt die zusätzliche Mn-H- σ -Wechselwirkung dar, die in **8d** vernachlässigt werden konnte. Allerdings trägt das Si-Atom zu

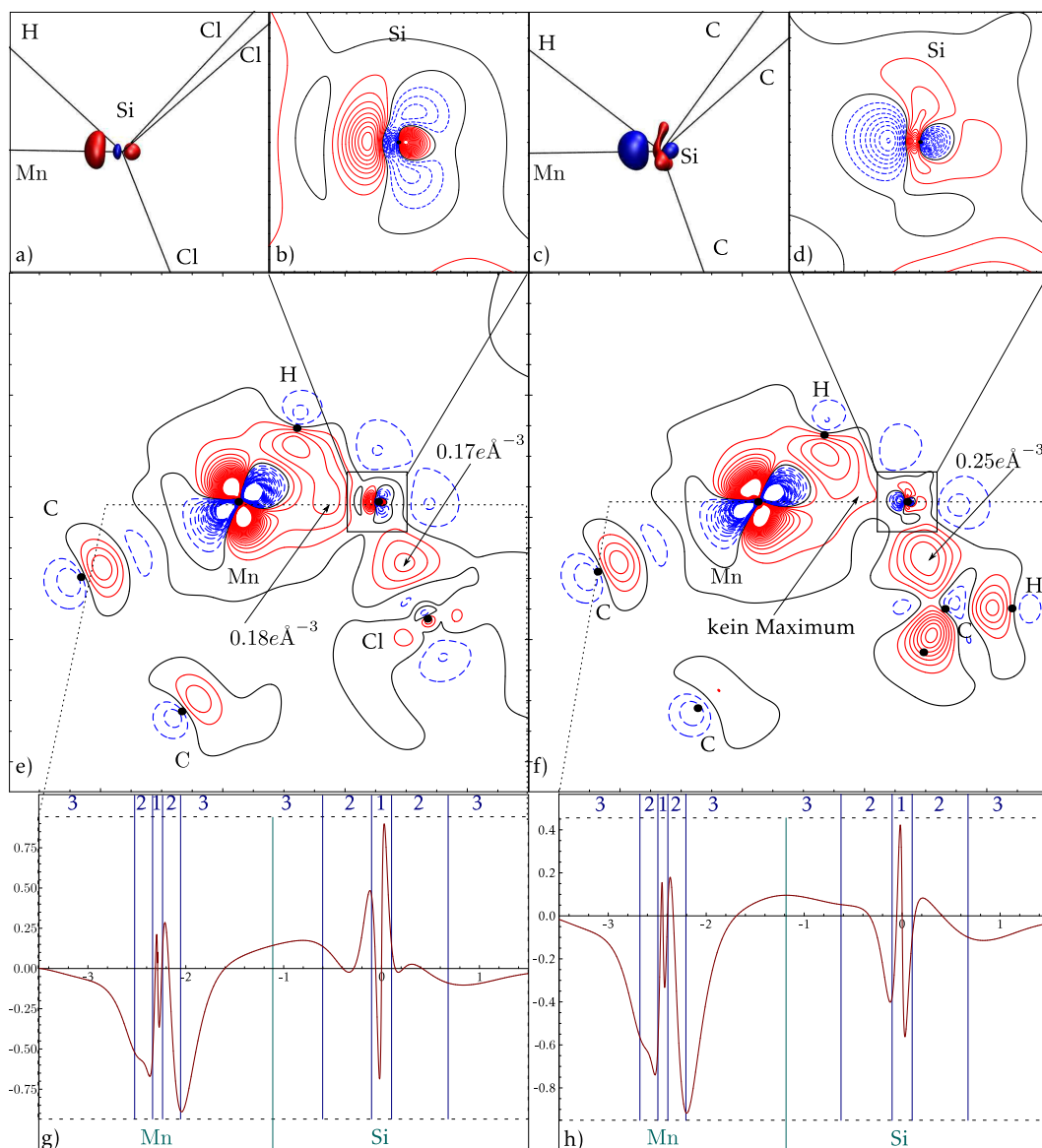


Abbildung 6.11: Deformationsdichte mit sphärisch-gemittelten Stockholder-Atomen bei der Konstruktion des Promoleküls als Isooberflächendarstellung bei $0.15 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ (a,c), Isokonturliniendarstellung bei $\pm n \cdot 0.05 \text{ au}$ ($n = 0, 1, 2, \dots, 19$; positive Werte rot, negative Werte blau gestrichelt und die Kontur bei 0 in schwarz) in der Umgebung des Si-Atoms (b,d) sowie um das gesamte Molekül (e,f) sowie als 1d-Schnitt entlang der Mn-Si-Achse (g,h) für **8d** (a,b,e,g) und **8a** (c,d,f,h). Die blauen, horizontalen Linien in (g,h) zeigen die Grenzen der elektronischen Schalen an, die durch die Minima der ELF entlang dieser Achse festgelegt werden, während die grüne Linie die Grenze zwischen den Mn- und Si-Atom wiedergibt, wie sie durch die Zero-Flux-Oberfläche im Rahmen der QTAIM bestimmt wird.

dem entsprechenden HOMO-1 mit weniger als drei Prozent bei, wodurch diese Wechselwirkung als Hauptursache für das Polarisationsmuster nahezu ausgeschlossen werden kann. Eine Analyse der Beiträge zur Kopplungskonstante zeigt aber, dass die $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})-\pi$ -Rückbindung in **8a** sehr schwach ausgeprägt ist und dadurch fast vernachlässigt werden kann. Auf diese Weise lässt sich das Polarisationsmuster um das Si-Atom als Überlagerung der drei kovalenten Si-C-Bindungen verstehen, deren Beiträge anders als in **7a** stärker sind als die der $\text{TM} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})-\pi$ -Rückbindung. Wäre die $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})-\pi$ -Rückbindung stärker, würde das wiederum zu dem gleichen Polarisationsmusters wie in **7a** (siehe Abbildung 6.8) führen, so kann das Polarisationsmuster in **8a** als das Fehlen einer starken $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})-\pi$ -Rückbindung interpretiert werden. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Analyse der Kopplungskonstante überein, für die $J_{\pi, \text{tot}}(\text{Si}, \text{H})$ sehr klein wird, was die mit -66 Hz niedrigste Kopplungskonstante der Systeme **7** und **8** zur Folge hat.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass durch die Betrachtung von sowohl dem Betrag als auch dem Vorzeichen der Spin-Spin-Kopplungskonstante eine tiefe Einsicht in die Systeme **7** und **8** erlangt werden kann. Dabei hilft speziell die Zerlegung von $J(\text{Si}, \text{H})$ in einzelne Beiträge der besetzten MOs (mit einem oder allen virtuellen MOs), die für die Kopplung relevanten MOs zu identifizieren. Anhand des Vorzeichens des Molekülorbitals an der Atomposition kann das Vorzeichen des entsprechenden Beitrages zu $J(\text{Si}, \text{H})$ erklärt werden. Neben dem Vorzeichen der Kopplungskonstante lässt sich aber auch die Änderung von $J(\text{Si}, \text{H})$ entlang der Serie **7** bzw. **8** mit der Änderung der entsprechenden MOs korrelieren. Eine solche Veränderung der Bindungsverhältnisse kann aber auch an der Elektronendichteverteilung abgelesen werden, wobei der Unterschied vor allem in den inneren elektronischen Schalen des Si-Atoms stark ausgeprägt ist. Dadurch liefert die Analyse der Topologie der Elektronendichteverteilung bei subatomarer Auflösung wichtige Beiträge, um das Verhalten von NMR-Eigenschaften wie der Spin-Spin-Kopplungskonstante zu verstehen.

7 Details der quantenchemischen Rechnungen

7.1 Bestimmung der Elektronendichteverteilung von frühen Übergangsmetallverbindungen

7.1.1 DFT-Rechnungen an den Modellsystemen 1, 2 und 3

Für die Modellsysteme 1, 2 und 3 wurden die quantenchemischen Rechnungen im Rahmen der DFT mit dem Programm ADF [273, 274, 570] unter Verwendung des BP86-Funktional [571–573] und dem in ADF implementierten TZ2P-Basissatz [238] durchgeführt. Die relativistischen Effekte wurden mit dem skalaren ZORA-Hamilton-Operator [158–160, 574] beschrieben. Die Molekülgeometrien wurden in der Punktgruppe C_{3v} optimiert, wobei die gleiche Methode wie zur Berechnung der Elektronendichteverteilung benutzt wurde. Die freien geometrischen Parameter sind in Tabelle 3.1 in Kapitel 3 zusammengefasst.

Die topologischen Analysen der Elektronendichte im Rahmen der QTAIM wurden mit dem Programm DGRID [575] durchgeführt. Lediglich die kritischen Punkte wurden mit DENPROP [253] bestimmt. Die dreidimensionalen Isooberflächendarstellungen wurden mit dem Programm VMD [576] erstellt. Die kritischen Punkte in $L(\mathbf{r})$ und der ELF wurden mit dem Programm CPGRITY [577] bestimmt. Die Berechnung der Deformationsdichte mit sphärisch-gemittelten Stockholder-Atomen (siehe Abschnitt 2.2.2 und 3.1.3) wurde in einer lokal modifizierten Version von DENPROP durchgeführt.

Die statischen Strukturfaktoren wurden numerisch aus der Elektronendichte der DFT-Rechnung mit dem Programm DENPROP [253] berechnet, wobei die Fourier-Transformation für jedes Atom, das über die Becke-Partitionierung [188] definiert wird, einzeln durchgeführt wird. Für die numerische Integration wurde ein angulares Lebedev-Grid [277–281] mit 590 Punkten sowie ein radiales Gauß-Tschebyschow-Grid [287] mit 200 Punkten benutzt.

Für die Berechnung der Strukturfaktoren wurde das Molekül in einer tetragonalen Einheitszelle ($a = 10 \text{ \AA}$, $c = 20 \text{ \AA}$) angeordnet, um ein Translationsgitter zu erzeugen.

gen. Damit die Strukturfaktoren reelle Werte annehmen, wurden über die Inversionssymmetrie die Strukturfaktoren eines zweiten Moleküls in der Einheitszelle erzeugt. Die Berechnung der Strukturfaktoren erfolgte über das in Abschnitt 2.4 beschriebene Verfahren.

7.1.2 Der Einfluss des Basissatzes auf die lokale elektronische Struktur von **1**

Um die Zuverlässigkeit zu überprüfen, mit der die Deformationsdichte mit sphärisch-gemittelten ISA als Referenz die Polarisierung der ersten elektronischen Schale eines Atoms im Molekül anzeigt, wurde für **1** eine DHF-Rechnung mit Dirac11 [290] durchgeführt. Dabei wurde für alle Atome der ANO-RCC Basissatz verwendet. [578–580] Für die Ergebnisse in Abschnitt 3.1.3 (vor allem Abbildung 3.8) wurde der Basissatz vollständig dekontrahiert (Sc: (21s, 15p, 10d, 6f, 4g, 2h), C: (14s, 9p, 4d, 3f, 2g) H: (8s, 4p, 3d, 1f)), während in Abbildung 7.1d-g die ursprünglich publizierte, kontrahierte Form des Basissatzes (Sc: [10s, 9p, 8d, 5f, 4g, 2h], C: [8s, 8p, 4d, 3f, 2g] H: [6s, 4p, 3d, 1f]) verwendet wurde. Zur Bestimmung der ISA sowie der dazugehörigen Deformationsdichte wurde die entsprechende Elektronendichte mit Dirac11 berechnet und ein Interface zu einer lokal modifizierten DENPROP-Version verwendet. Die ELF wurde mit Dirac11 bestimmt, während für die Berechnung von $L(\mathbf{r})$ eine lokal modifizierte Version des Dirac11-Programms benutzt wurde.

Betrachtet man $L(\mathbf{r})$ von **1** (siehe Abbildung 7.1g-h), so löst diese Funktion nur die Polarisierung der beiden äußersten Schalen des Sc-Atoms auf, in denen die lokale elektronische Struktur der Rechnung mit dekontrahiertem bzw. kontrahiertem Basissatz gut übereinstimmt. Die Unterschiede zeigen sich in der ersten Schale, die von der Deformationsdichte und der ELF einer vierkomponentigen Rechnung, bei der die ELF an der Atomposition verschwindet, aufgelöst werden. Die beiden Funktionen zeigen jeweils die gleiche Polarisierung der ersten Schale (siehe Abbildung 7.1a-f), die beiden Rechnungen mit unterschiedlichem Basissatz liefern aber andere Ergebnisse. Bei Verwendung der dekontrahierten Basis befindet sich die Polarisierung auf der *trans*-Seite, während sie im Falle der kontrahierten Basis auf der *cis*-Seite zu finden ist. Da die Rechnung mit der dekontrahierten Basis mehr freie Parameter besitzt und damit näher am Basissatz-Limit ist, sollte die Rechnung zuverlässigere Ergebnisse liefern. Dies wird durch die Analyse der Gesamtenergie der Verbindung bestätigt, die bei einer dekontrahierten Basis mit -802.3186 Hartree signifikant kleiner ist als die Energie mit entsprechender kontrahierter Basis (-

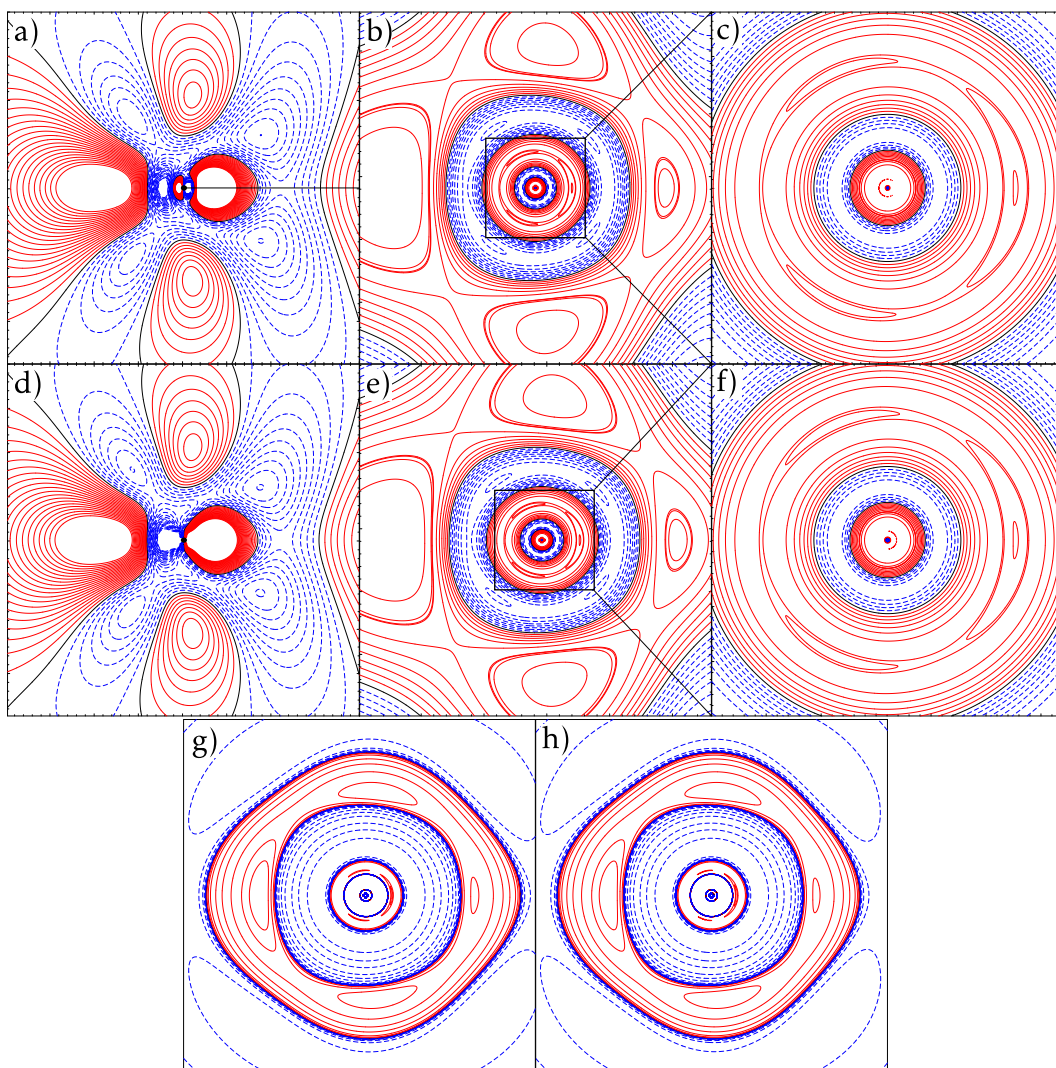


Abbildung 7.1: Lokale elektronische Struktur um das Sc-Atom in **1** einer DHF-Rechnung mit dekontrahiertem (a-c,h) bzw. kontrahiertem (d-f,g) Basissatz: (a,d) Deformationsdichte mit sphärisch-gemittelten ISA als Referenz; Konturwerte bei $\pm n \cdot 0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ($n = 1, 2, \dots, 19$); positive Werte rot durchgezogen, negative blau gestrichelt sowie die Nullkontur in schwarz. (b,c,e,f) ELF mit allen Schalen (b,e) sowie eine Vergrößerung der ersten beiden Schalen (c,f); Konturwerte bei $0.50 \pm n \cdot 0.05$ ($n = 1, 2, \dots, 9$) sowie 0.852, 0.86, 0.996345 (b,c) bzw. 0.852, 0.86, 0.99617 (e,f); Kontur bei 0.50 in schwarz bzw. rot/blau für $\eta(\mathbf{r})$ größer/kleiner 0.50. (g,h) $L(\mathbf{r})$; Konturwerte bei $\pm 2, 4, 8 \cdot 10^n \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ($n = -1, 0, 1, 2, 3$) sowie zusätzliche Konturen bei 145, 51000, 53000 $\text{e}\text{\AA}^{-5}$. Positive Werte rot durchgezogen, negative blau gestrichelt sowie Nullkontur in schwarz. Die ELF und die Deformationsdichte zeigen im Gegensatz zu $L(\mathbf{r})$ den Einfluss des Basissatzes auf die Polarisation der innersten elektronischen Schale. (a-c) identisch zu Abbildung 3.8 in Abschnitt 3.1.3.

802.0217 Hartree). Daher werden im Rahmen der Arbeit nur Rechnungen mit vollständig dekontrahierten Basissätzen diskutiert. Abschließend sei angemerkt, dass der Effekt der Kontraktion des Basissatzes lediglich an einem Beispiel mit einem Basissatz überprüft wurde. Eine allgemein gültige Aussage über die Möglichkeit, die lokale elektronische Struktur der ersten Schale mit kontrahierten Basissätzen zu beschreiben, kann an dieser Stelle noch nicht getroffen werden.

7.1.3 Der Einfluss der Korrelation auf die Elektronendichteverteilung von **3**

Auch wenn im Rahmen dieser Arbeit der Fokus nicht darauf liegt, zu zeigen, dass die *f*-Beiträge zur Bindung signifikant sind, [383] so soll für **3** dennoch ausgeschlossen werden, dass die Ergebnisse allein auf einem systematischen Fehler der DFT beruhen. Dafür wurde die elektronische Struktur von **3** mit dem Programm ORCA [269] mit der HF[581, 582]/MP2[583–586]/CCSD[587–589]-Methode berechnet. Relativistische Effekte wurden im Rahmen des DKH2-Formalismus berücksichtigt [355, 356, 590–595] und zusätzlich die Atomkerne durch eine Gauß-Verteilung [596] beschrieben. Für das La-Atom wurde der von Dolg bestimmte Basissatz (*Cologne DKH*) verwendet, [597] während auf den leichten Atomen die 6-311G***-J*-Basis¹ [599] benutzt wurde. Ebenfalls wurde eine DFT-Rechnung mit dem BP86-Funktional [571–573] durchgeführt, um mögliche Diskrepanzen durch den Wechsel des Basissatzes bzw. der Beschreibung der relativistischen Effekte zur ADF-Rechnung auszuschließen.

Tabelle 7.1: Mulliken Ladung des La-Atoms bzw. die reduzierte Orbitalladung der *f*-Orbitale des La-Atoms in **3** für Rechnungen mit unterschiedlichem Hamilton-Operator.

Methode	HF	CCSD	MP2	BP86 ^a	BP86 ^b
Mulliken Ladung (La)	2.03	2.01	2.00	1.91	1.90
reduzierte Orbitalladung (La <i>f</i>)	0.12	0.12	0.13	0.26	0.24

^a ORCA

^b ADF

Die Betrachtung der reduzierten Orbitalladungen bei der Bestimmung der Mulliken-Ladungen [169–172] ermöglicht es, den *f*-Anteil des La-Atoms in **3** zu ermitteln. Betrachtet man diesen Wert (siehe Tabelle 7.1.3) für die beiden DFT-Rechnungen, so sind die Unterschiede verschwindend gering. Dies trifft auch auf

¹ Für die Berechnung von Spin-Spin-Kopplungskonstanten modifizierte 6-311G***-Basis* [598].

die Abweichung der gesamten Mulliken-Ladung des La-Atoms zu, weshalb die Unterschiede zwischen den Programmpaketen, wie z.B. der Basissatz, eine untergeordnete Rolle spielen. Vergleicht man die Ladungen der HF/MP2/CCSD-Rechnung untereinander, so stimmen diese ebenfalls gut überein. Daher wird im Folgenden beispielhaft nur noch die MP2-Rechnung betrachtet und mit der DFT-Rechnung, die mit dem Programm ADF durchgeführt wurde, verglichen. Es zeigt sich nämlich eine Abweichung zwischen der MP2- und der DFT-Rechnung. Während die Ladung des La-Atoms im Falle der DFT-Rechnung geringer ist (1.90 für BP86/ 2.00 für MP2), so zeigt diese eine höhere reduzierte Orbitalladung (0.24 für BP86/ 0.13 für MP2). Ein f -Anteil ist in der MP2-Rechnung aber immer noch vorhanden.

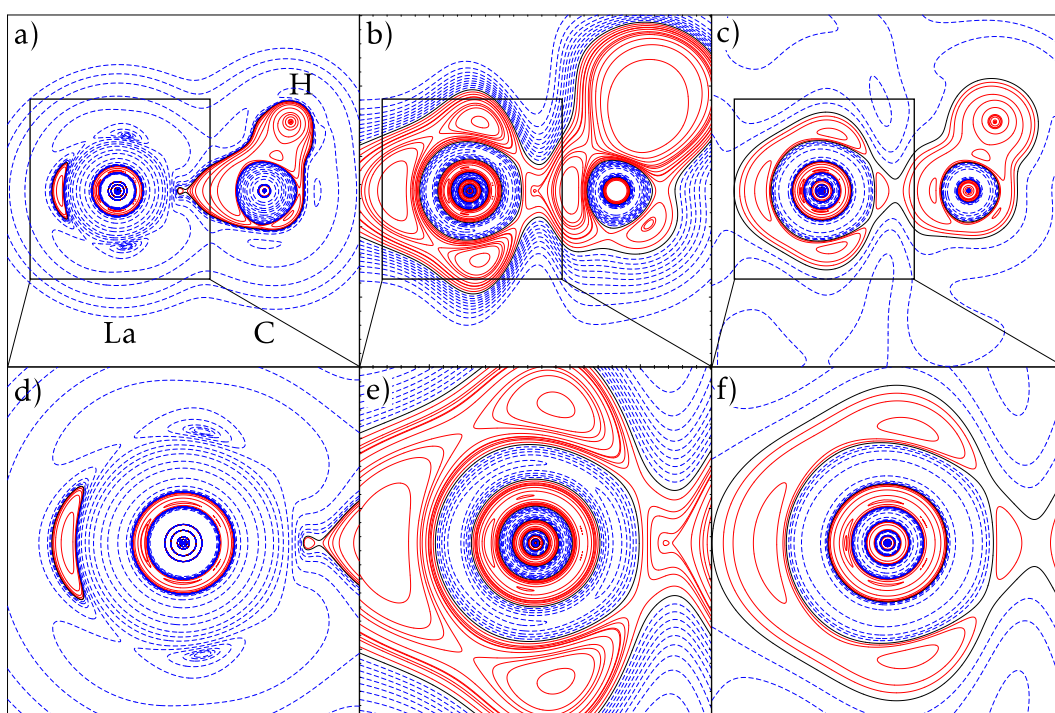


Abbildung 7.2: $L(r)$ (a,d) , ELF (b,e) und OEP (c,f) einer MP2-Rechnung von **3** in der molekularen Ebene (a-c) bzw. um das La-Atom (d-f). Konturen bei $\pm 2, 4, 8 \cdot 10^n e\text{\AA}^{-5}$ ($n = -1, 0, 1, 2, 3$) sowie zusätzliche Konturen bei 0.05, 3125, 3250 $e\text{\AA}^{-5}$ (a,d) bzw. $\pm 2, 4, 8 \cdot 10^n \text{au}$ ($n = -1, 0, 1, 2, 3$) sowie zusätzliche Konturen bei 0.1, 5.14, 5.5 au (c,f). Positive Werte rot durchgezogen, negative blau gestrichelt sowie Nullkontur in schwarz (a,c,d,f). Konturen bei $0.50 \pm n \cdot 0.05$ ($n = 1, 2, \dots, 9$) (b,e) sowie 0.655, 0.77268; Kontur bei 0.50 in schwarz bzw. rot/blau für $\eta(r)$ größer/kleiner 0.50 (b,e).

Um zu überprüfen, ob der f -Anteil der MP2-Rechnung groß genug ist, um in der lokalen elektronischen Struktur sichtbar zu sein, wird diese mit DGRID [600]

berechnet. Betrachtet man die vierte Schale des La-Atoms, so zeigt sich z.B. in $L(\mathbf{r})$ (Abbildung 7.2a) eine *trans*-LICC(4), eine *t*-LICC(4) auf der *trans*-Seite sowie eine *t2*-LICC(4) auf der *cis*-Seite. Dabei handelt es sich um das Polarisationsmuster, wie man es anhand des Schemas 3.6 erwartet. In der BP86-Rechnung (in ADF) tritt auf Grund des höheren *f*-Anteils noch eine zusätzliche BCC(4) auf (siehe Abbildung 3.11c in Abschnitt 3.1.2). In der fünften Schale des La-Atoms zeigt sich eine *trans*-LICC anstelle der *t2*-LICC (siehe Abbildung 7.2), was wiederum mit dem niedrigerem *f*-Anteil und dem damit verbundenen Dominieren der *d*-Beiträge in der äußersten Schale verknüpft werden kann. Die *t*-LICC auf der *cis*-Seite ist in Kombination mit der *t*-LICC(4) auf der *trans*-Seite ein untrügliches Zeichen für eine *f*-Beteiligung bei der Entstehung des Polarisationsmusters. Zusammenfassend lässt sich auch an der MP2-Rechnung der Einfluss der *f*-Orbitale feststellen, auch wenn dieser schwächer ist. Die Ergebnisse lassen sich ebenfalls an der ELF und dem *One Electron potential* (OEP, siehe Abbildung 7.2b,c) ablesen, die beide die Valenzschale direkt auflösen können. Speziell die letztere Funktion ist direkt aus der Elektronendichte bestimmbar und kann daher in experimentellen Ladungsdichtestudien an Verbindungen mit schweren Elementen eingesetzt werden.

7.1.4 Berechnung der dynamischen Strukturfaktoren von 1

Die dynamischen Strukturfaktoren wurden numerisch berechnet, wofür der DENPROP-Code [253] verwendet wurde. Die radiale Integration wurde auf dem gleichen Integrationsgrid (Gauß-Tschebyschow [287] mit 200 Punkten) wie bei den statischen Strukturfaktoren (s.o.) durchgeführt, während für die angulare Integration ein Lebedev-Grid [277–281] mit 974 Punkten verwendet wurde. Die bessere angulare Integration liefert bei der Analyse von $L_{\sin(\theta)/\lambda}$, wo ein so berechneter statischer HKL verwendet wurde, speziell für die hohen Auflösungen genauere Werte. Für die Berechnung der dynamischen Strukturfaktoren werden die atomaren Beiträge nach der Stockholder-Gewichtung [196] einzeln berechnet und in eine Datei geschrieben. Diese nicht sphärisch-symmetrischen Atomformfaktoren können anschließend mit dem (isotropen oder anisotropen) Temperaturfaktor nach Gleichung 2.55 gefaltet und addiert werden. In diesem Schritt ist ebenfalls möglich, durch die Anwendung der Inversion reelle Strukturfaktoren zu generieren.

Neben dem statischen HKL wurden auf diese Weise 12 Sätze von Strukturfaktoren mit unterschiedlichem isotropen Temperaturfaktor erzeugt. Für Datensatz 12 in Tabelle 7.2 wurden die U_{iso} Werte durch die Mittelung der U_{iso} von neun bei 173 K gemessenen und in der CCDC-Datenbank [404] deponierten Strukturmodel-

Tabelle 7.2: Für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit in **1** verwendete U_{iso} Parameter (in \AA^2).

Datenpunkt	$U_{iso}(\text{Sc})$	$U_{iso}(\text{C})$	$U_{iso}(\text{H})$	
0	0.000000	0.000000	0.000000	statisch
1	0.001340	0.001941	0.002634	$T = 0 \text{ K}$
2	0.001500	0.002100	0.002900	
3	0.002900	0.004200	0.005700	
4	0.005800	0.008400	0.011400	
5	0.008700	0.012600	0.017100	
6	0.011600	0.016800	0.022800	
7	0.014500	0.021000	0.028500	
8	0.017400	0.025200	0.034200	
9	0.020300	0.029400	0.039900	
10	0.023200	0.033600	0.045600	
11	0.026100	0.037800	0.051300	
12	0.029000	0.042000	0.057000	$T = 173 \text{ K}$

Tabelle 7.3: Für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit **1** verwendete U_{iso} Parameter des Scandium-, Kohlenstoff- und Wasserstoffatoms bei 173 K. Alle Angaben in \AA^2 .

Komplex	CCSD ID	Atom	U_{eq}	Atom	$U_{eq}(\text{C})$	Atom	$U_{eq}(\text{H})$
EXADAI	215983	Sc1	0.0247	C11	0.0414	H11A-C	0.0500
				C12	0.0378	H12A-C	0.0450
EXADEM	215984	Sc1	0.0270	C11	0.0430	H11A-C	0.0520
HIMDOX	664152	Sc1	0.0250	C1	0.0424	H1A-C	0.0640
IXURIC	240339	Sc1	0.0256	C48	0.0482	H48A-C	0.0720
PIXGUZ	680261	Sc1	0.0411	C1	0.0606	H1A-C	0.0910
				C2	0.0544	H2A-C	0.0820
PIXHAG	680262	Sc1	0.0288	C02	0.0472	H02A-C	0.0570
				C01	0.0499	H01A-C	0.0600
QEYXUO	615768	Sc1	0.0329	C1	0.0349	H1A-C	0.0520
UHIXIS	213156	Sc1	0.0297	C1	0.0405	H1A-C	0.0610
UHIXOY	213157	Sc1	0.0333	C1	0.0393	H1A-C	0.0590

len mit einer Sc-Methyl-Bindung (CCDC RefCode: EXADAI[601], EXADEM [601], HIMDOX [602], IXURIC [603], PIXGUZ [604], PIXHAG [604], QEYXUO [602], UHIXIS [605], UHIXOY [605]) berechnet (siehe Tabelle 7.3 und 7.4). Die Temperaturfaktoren der Datenpunkte 2–11 ergeben sich aus einer linearen Interpolation

Tabelle 7.4: Für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von **1** verwendete Eigenwerte U_i des Tensors des ADPs des Scandium- und Kohlenstoffatoms bei 173 K. Alle Angaben in \AA^2 .

Komplex	$U_1(\text{Sc})$	$U_2(\text{Sc})$	$U_3(\text{Sc})$	$U_1(\text{C})$	$U_2(\text{C})$	$U_3(\text{C})$
EXADAI	0.0207	0.0262	0.0271	0.0307	0.0429	0.0506
				0.0270	0.0376	0.0487
EXADEM	0.0221	0.0273	0.0315	0.0368	0.0388	0.0532
HIMDOX	0.0204	0.0249	0.0298	0.0290	0.0450	0.0533
IXURIC	0.0220	0.0251	0.0296	0.0309	0.0480	0.0657
PIXGUZ	0.0332	0.0421	0.0479	0.0418	0.0619	0.0769
				0.0429	0.0557	0.0653
PIXHAG	0.0213	0.0302	0.0348	0.0313	0.0518	0.0585
				0.0336	0.0544	0.0618
QEYXUO	0.0256	0.0326	0.0406	0.0259	0.0362	0.0425
UHIXIS	0.0287	0.0291	0.0312	0.0320	0.0416	0.0491
UHIXOY	0.0316	0.0324	0.0360	0.0327	0.0400	0.0452

zwischen den Temperaturfaktoren bei 173 K und den statischen Werten ($U_{iso} = 0 \text{ \AA}^2$).

Die Temperaturfaktoren für Datenpunkt 1 wurden aus der Nullpunktsschwingung von **1** abgeschätzt, deren Nullpunktsenergie $h\nu = 0.824 \text{ eV}$ beträgt. Schwingt das Scandiumatom gegen die gesamte Methyl-Gruppe, so beträgt die reduzierte Masse $\mu = 11.25 \text{ au}$. Zusammen mit dem Planck'schen Wirkungsquantum h und der Boltzmann-Konstante k_B lässt sich die mittlere atomare Auslenkung

$$\langle u^2 \rangle = \frac{h}{8\pi^2\mu\nu} \coth\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right) \quad (7.1)$$

für das Scandium-Atom berechnen und man erhält einen Wert von 0.00134 \AA^2 . Unter der Annahme, dass das Verhältnis der U_{iso} -Werte bei 173 K über den betrachteten Temperaturverlauf konstant ist, lassen sich ebenfalls die Temperaturfaktoren des C- und des H-Atoms abschätzen.

Um zu zeigen, dass man die Elektronendichteverteilung bei subatomarer Auflösung mit Hilfe eines EHC-Modells auch aus dynamischen Strukturfaktoren rekonstruieren kann, wurden die atomaren Streubeiträge der Stockholder-Atome mit anisotropen ADPs gefaltet, die der Temperatur von 173 K entsprechen. Die verwendeten Werte betragen $U_{11} = 0.029 \text{ \AA}^2$, $U_{22} = 0.034 \text{ \AA}^2$, $U_{33} = 0.025 \text{ \AA}^2$ für das Sc-Atom, $U_{11} = 0.044 \text{ \AA}^2$, $U_{22} = 0.053 \text{ \AA}^2$, $U_{33} = 0.031 \text{ \AA}^2$ für das C-Atom sowie $U_{iso} = 0.057 \text{ \AA}^2$ für die H-Atome. Dabei zeigt der Eigenvektor des kleinsten Eigen-

werts entlang der Sc-C-Achse, während der Eigenvektor des größten Eigenwerts entlang der kristallographischen a -Achse orientiert ist. Der letztere Eigenvektor liegt daher in der Ebene, die durch das Sc-, C- und ein H-Atom aufgespannt wird.

7.1.5 MP-Verfeinerung der Modellsysteme 1, 2 und 3

Die MP-Verfeinerung der HC- bzw. EHC-Modelle von 1 und 2 wurden mit dem Programmpaket XD2006 [237] durchgeführt, wobei Multipole bis $l_{max} = 4$ angepasst wurden. Dabei wurde die Datenbank von Volkov und Macchi (VM) [236] zur Berechnung der Atomformfaktoren zugrunde gelegt. Die topologische Analyse der Elektronendichteverteilung sowie von $L(\mathbf{r})$ erfolgt mit dem Modul XDPROP des Programms XD2006. [237]

Da die Begrenzung von $l_{max} = 4$ in XD2006 eine sinnvolle Verfeinerung des Systems 3 nicht erlaubt, wurde das Programm JANA2006 [432] verwendet, in dem Multipole mit $l_{max} = 7$ implementiert sind. Die Strukturfaktoren des C- und des H-Atoms wurden aus der in JANA2006 hinterlegten Datenbank übernommen, während für das La-Atom die VM-Datenbank [236] importiert wurde.

Die Bestimmung der kritischen Punkte erfolgte mit dem Programm CPGRITY [577]. Die Größe $L(\mathbf{r})$ wurde mit dem Programm VMD [576] graphisch dargestellt. Zur Berechnung der Bader-Ladungen wurde die ZFS auf einem äquidistanten Grid der Gesamtelektronendichte mit einer Schrittweite von 0.02 \AA mit DGRID [606] bestimmt und anschließend die Valenzdichte innerhalb dieser Grenzen mit DGRID [606] integriert. Die Definition der Valenz erfolgt über die Definition der Pseudotome bei der Multipol-Entwicklung. Dabei wurde angenommen, dass man die Beiträge der Core-Orbitale zu den anderen Bader-Atomen vernachlässigen kann.

Im Folgenden werden die Details der Definition der Pseudoatome sowie der verfeinerten Parameter der MP-Modelle dargestellt. Für 1 wurde für Daten bis $\sin(\theta)/\lambda < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ ein HC-Modell (MP1) verfeinert. Die Definition des lokalen Koordinatensystems kann Tabelle A.1 entnommen werden, während sich weitere Details der Modelle in Abschnitt A.4 und die finalen MP-Parameter in den Hintergrundinformationen von [384] befinden. Für die Sc- und C-Pseudoatome wurde keinerlei lokale Symmetrie angenommen und die H-Atome werden als äquivalent, aber ohne weitere lokale Symmetrie betrachtet. Die dreizählige Symmetrie des Moleküls spiegelt sich aber dennoch in den Besetzungen der MP-Parameter wider. Die Verfeinerung von MP1 wurde für alle Pseudoatome bis $l = 4$ durchgeführt. Um die Flexibilität weiter zu erhöhen, wurden ebenfalls die Parameter $P_{0,0}$ sowie die l -abhängigen Werte κ_l der Radialfunktionen der Multipole verfeinert.

Um die Poisson-Gleichung zu erfüllen, muss die Bedingung $n_l > l$ [44] für den Radialteil der MPs erfüllt sein. Dies würde speziell im Fall der Wasserstoffatome zu extrem diffusen Elektronendichteverteilungen führen, weshalb bei den Verfeinerungen vergleichsweise hohe Werte für κ_l auftreten. Für **1** wurde mit der gleichen Strategie ein HC-Modell für $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ (MP2) verfeinert, welches aber nicht die Deformation in den inneren Schalen des Sc-Atoms beschreiben kann.

Bei Daten bis $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ wurde für **1** ein EHC-Modell (MP3) verfeinert. Außer dem zweiten Pseudoatom an der Sc-Position blieb die Verfeinerungsstrategie im Vergleich zu MP1 und MP2 unverändert. Das zusätzliche Pseudoatom besitzt die 2s- und 2p-Orbitale des Sc-Atoms als Valenz, während für das erste Pseudoatom an dieser Position wie beim HC-Modell das 3d-Orbital als Valenz definiert wurde.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Stärke der *trans*-LICC bzw. des Elektronendichtebeitrags, der zu deren Ausbildung verantwortlich ist, wird die Restelektronendichte des IAMs bei unterschiedlichen Temperaturfaktoren und Auflösungen mit XD2006 [237] bestimmt. Um das Gleiche für die BCC(2) durchzuführen, wurde zunächst ein HC-Modell bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ verfeinert, damit das Maximum in der Restelektronendichte bei allen Auflösungen größer oder gleich $\sin(\theta)/\lambda < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ sichtbar ist. Dieses HC-Modell wurde mit XD2006 mit der gleichen Strategie wie MP1 bestimmt. Auf die Stärke des BCC(2), wie sie im Rahmen dieser Methode bestimmt wird, hat der Unterschied der Modelle, der hauptsächlich im Valenzbereich zu finden ist, praktisch keine Auswirkung, da nur die relative Stärke betrachtet wird. Zur Bestimmung der Restelektronendichte wurde das Modell ohne die Parameter weiter anzupassen in JANA2006 [432] importiert, da nur mit diesem Programm die Auflösungen bis $\sin(\theta)/\lambda < 3.0 \text{ \AA}^{-1}$ zugänglich sind.

Außerdem wurden die dynamischen Strukturfaktoren mit anisotropen ADPs, die einer Temperatur von 173 K entsprechen, mit einem EHC (MP3a) verfeinert. Dabei wurde die Verfeinerungsstrategie von MP3 übernommen, wobei die Temperaturfaktoren als zusätzliche Parameter vorhanden sind, auch wenn sich diese während der Verfeinerung nur unwesentlich ändern.

Zusätzlich wurden die dynamischen Strukturfaktoren so gewichtet, dass das Sc-Atom statisch ist und die C- und H-Atome mit reduzierten Auslenkungsparametern schwingen. Für diese Situation wurde ebenfalls ein EHC (MP3b) verfeinert, für das die Temperaturfaktoren auf die Ausgangswerte fixiert wurden. Die geringe Abweichung der verfeinerten ADPs in MP3a von den Referenzwerten legt allerdings nahe, dass die festen ADPs keine allzu große Einschränkung darstellen. Die finalen Multipol-Parameter von MP3a und MP3b befinden sich in Abschnitt A.4.

Bei der Verfeinerung eines Multipolmodells bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ von **2** (MP1) wurde die gleiche Strategie wie bei Verbindung **1** angewandt. Allerdings war es durch die *primogenic repulsion* [394] der $4d$ -Orbitale notwendig, die radiale Flexibilität im Valenzbereich des Y-Atoms zu erhöhen. Dadurch wurde jeweils ein Satz von Multipolen zur Beschreibung der $4d$ - und $4s$ -Orbitale des Y-Atoms eingesetzt. Bei einer Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ wurde ein zusätzliches Pseudoatom zur Beschreibung der Polarisation der inneren Schale eingesetzt, das eine $3d^{10}$ -Valenzelektronenkonfiguration besitzt.

Bei der Verfeinerung von **3** wurde die Strategie an mehreren Stellen modifiziert. Zunächst wurde die Verfeinerung mit JANA2006 durchgeführt, das eine Verwendung von Multipolen mit $l_{max} = 7$ erlaubt, was für die Beschreibung der f -Beiträge zwingend notwendig ist. Da in der verwendeten Programmversion (stabile Version aus dem Juli 2011) die Verfeinerung des $P_{0,0}$ -Parameters nicht möglich war, wurde die nötige Flexibilität für die sphärischen Beiträge durch zusätzliche Pseudoatome generiert. Dazu wurde für das $1s$ -Orbital des C-Atoms ein zusätzlicher Multipol-Satz eingeführt. Außerdem wurde das La-Atom im Valenzbereich mit den drei Pseudoatomen $La5d$, $La5sp$ und $La6s$ beschrieben. Die ersten beiden MP-Sätze beschreiben die Valenzschale des La-Atoms, aber erhöhen dabei die radiale Flexibilität gegenüber der Verwendung eines Satzes für diese Schale. Der letzte Beitrag ist deutlich diffuser und beschreibt die Elektronendichte im Bindungsbereich, also am BCP. Bei **3** ist es aber schon bei einer MP-Verfeinerung bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ (MP1) notwendig, die inneren Schalen des La-Atoms asphärisch zu beschreiben, weshalb die beiden Pseudoatome $La4d$ und $La3d$ verwendet wurden.

Eine weitere Modifikation der Verfeinerungsstrategie wurde bezüglich der Flexibilität des Radialteils der Multipole durchgeführt. Während in **1**, **2** die κ_l -Werte für jedes l verfeinert wurden, konnte für **3** durch eine Limitierung im Programm JANA2006 nur ein Wert von κ für alle l -Werte bestimmt werden. Um diese Einschränkung zu umgehen, wurden zwei unterschiedliche Vorgehensweisen eingesetzt. Für das H-Atom wurden die κ_l -Werte mit XD2006 und $l_{max} = 4$ verfeinert und anschließend als l -abhängige ζ_l -Werte in JANA2006 importiert. Für die Beschreibung der Radialteile am La-Atom wurde ein noch flexiblerer Ansatz verwendet und ein zusätzliches Pseudoatom eingeführt, das die Beiträge mit $l = 4$ des $La5d$ -Atoms ($La5d(l = 4)$) beschreibt. Die übrigen l -Werte wurden weiterhin im $La5d$ -Pseudoatom zusammengefasst. Für das C-Atom wurde ein ähnlicher Ansatz gewählt und die Beiträge des $C2s$ -Pseudoatoms mit $l > 4$ ($C2s(l > 4)$) mit einem eigenen Pseudoatom beschrieben. Außerdem wurden die drei Wasserstoffatome bei

der Verfeinerung nicht als äquivalent angenommen. Die gleiche Strategie wurde angewandt, um das MP-Modell von **3** bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ zu verfeinern.

Bei der Interpretation eines solchen flexiblen Multipolmodells mit mehreren Sätzen von Multipolen pro Atom verlieren die einzelnen Multipolparameter weitgehend ihre Bedeutung. Eine Analyse der aus ihr erhaltenen Elektronendichteverteilung ist aber weiterhin möglich. So würde die Summe der P_v und $P_{0,0}$ -Parameters des C-Atoms in **1** eine negative Ladung ergeben, während in **2** ein neutrales C-Atom erwartet wird. Für **3** wird sogar eine positive Ladung des C-Atoms gefunden, was zunächst auf einen Trend innerhalb der Serie hindeutet. Dies verdeutlicht aber nur, dass die MP-Parameter in diesem Fall nicht mehr direkt interpretiert werden können, da mehrere Parameter den gleichen Effekt beschreiben. Die QTAIM-Ladungen der jeweiligen MP-Modelle liefern demzufolge konstant eine Ladung des C-Atoms von etwa $-0.5 e$, was mit den Werten aus der DFT-Rechnung übereinstimmt.

7.2 Berechnung der relativistischen Effekte

Die Berechnung der lokalen elektronischen Struktur des Pt-Atoms mit dem skalar-relativistischen DKH2- bzw. NR-Hamilton-Operator wurde mit dem Programm GAUSSIAN09 [268] durchgeführt, wobei ein universeller Gauß-Basissatz (UGBS) [607] verwendet wurde. Der Atomformfaktor $|f(H)|$ wurde analytisch mit DENPROP [253] berechnet.

Für die molekularen Rechnungen wurde das Programm Dirac11 [290] verwendet, mit dem sich sowohl die DHF als auch die nicht-relativistische HF-Rechnung sowie die Rechnung mit den quasi-relativistischen Hamilton-Operatoren (ZORA in der vierkomponentigen Metrik ohne Skalierung der Orbitalenergien sowie skalarer DKH2) durchführen lassen. Die vollständig dekontrahierte Quadrupel- ζ -Basis und die molekulare Geometrie wurde aus [113] übernommen. Bei der Berechnung der Wellenfunktion wurde keine Symmetrie verwendet, auch wenn das Molekül in der Punktgruppe C_{2v} vorliegt.

Die Strukturfaktoren der Modellsysteme wurden durch eine numerische Fourier-Transformation der Elektronendichte, die sich mit dem Programm Dirac11 an den entsprechenden Punkten des Integrationsgrid bestimmen lässt, berechnet. Dazu wurde eine lokal modifizierte Version des DENPROP-Codes erstellt, das eine Schnittstelle zum Dirac-Programm besitzt. Dadurch lässt sich die Fourier-Transformation auf einem angularen Lebedev-Grid [277–281] mit 5810 Punkten sowie einer radialen Gauß-Legendre-Quadratur (siehe [608] für die Legendre-

Polynome) mit 200 Punkten durchführen. Da für diese Systeme nur statische Strukturfaktoren betrachtet wurden, wurde die Elektronendichte mit Hilfe der Becke-Partitionierung [188] in Atome zerlegt. Um reellwertige Strukturfaktoren zu erhalten, wurden zwei Moleküle in der Einheitszelle arrangiert, so dass diese durch die Inversionssymmetrie verknüpft sind. Da sich der gesamte Strukturfaktor aus dem eines einzelnen Moleküls berechnen lässt, [384] verlängert die Existenz des zweiten Moleküls die Rechenzeit der numerischen Fourier-Transformation nicht. Dabei wurde eine orthorhombische Elementarzelle ($a = 15$, $b = 5$ und $c = 10$ Å) angenommen, so dass sich das Molekül in der ac -Ebene befindet und die zweizählige Achse entlang der a -Achse zeigt. Da für die Berechnung der Wellenfunktion keine Symmetrie angenommen wurde, liegen die Strukturfaktoren in der Laueklasse $2/m$ vor.

Die Strukturfaktoren des HC-Modells von **9** wurden aus [64] übernommen, während für den Vergleich ein IAM mit JANA2000 [609] angepasst wurde, dessen strukturelle Parameter der H-Atome aus dem Multipolmodell übernommen und lediglich die Parameter der Schweratome verfeinert wurden.

Zur Verfeinerung der κ -Parameter wurde das Programm XD2006 [237] verwendet, lediglich bei der Untersuchung der Auflösungsabhängigkeit auf die relativistischen Effekte bei dem Pt-Atom wurde das Programm Jana2006 [432] benutzt. Der Fehler der relativistischen Kontraktion

$$\Delta(\Delta r_{n,e}) = \frac{\Delta\kappa_{n,REL}}{\kappa_{n,NR}} + \frac{\kappa_{n,REL}\Delta\kappa_{n,NR}}{\kappa_{n,NR}^2} \quad (7.2)$$

wurde gemäß der Fortpflanzung der Fehler der κ -Parameter berechnet. Die theoretischen Referenzwerte wurden aus $D(r)$ bestimmt, wobei eine Rechnung des Pt-Atoms in der d^{10} -Konfiguration durchgeführt wurde, aber ansonsten die gleichen Parameter wie für **4c** verwendet wurden. Basierend auf dieser Rechnung wurden auch die Strukturfaktoren des Pt-Atoms in einer kubischen Zelle mit $a = 10.0$ Å auf dem gleichen numerischen Integrationsgrid wie die molekularen Strukturfaktoren berechnet. Für die Suche der Maxima wurde die Elektronendichte und darauf basierend $D(r)$ auf dem Grid berechnet, welches für die radiale Integration (Gauß-Legendre-Quadratur mit 200 Punkten) bei der Berechnung der Strukturfaktoren verwendet wurde. Auf demselben Grid wurde auch die Elektronendichte eines Atoms aus einer Datenbank der Programme für die MP-Verfeinerung an die Elektronendichte der vierkomponentigen Rechnung angepasst, wodurch eine Bestimmung der relativistischen Kontraktion mit der vorgestellten Methode bei unendlicher Auflösung möglich ist und das Ergebnis als Referenzwert herangezogen

werden kann. Bei der Anpassung des κ -Parameters in Mathematica [610] wurde jeder Punkt entsprechend seinem Anteil bei der numerischen Integration gewichtet.

7.3 Berechnung des elektrischen Feldgradienten

Die Berechnung der Elektronendichte des Systeme **5** und **6** wurden mit dem Programm GAMESS US [270, 271] unter Verwendung des MP2-Formalismus [583–586] und ohne die Berücksichtigung der molekularen Symmetrie (Punktgruppe C_1 an Stelle von $C_{\infty v}$) berechnet. Die GTO-Basissätze für Sc (vollständig dekontra-hierter Basissatz aus [611] ohne g -Funktionen, aber mit einem zusätzlichen s - bzw. f -Exponenten bei 0.01575973 bzw. 5.5004394 führt zu einer $(22s16p9d7f)$ -Basis) und Cu ($(20s15p11d3f)$ -Basis aus [612]) wurden aus Referenz [489] übernommen, während für den Ligand X die TZP-Basis [613, 614] aus dem Basis Set Exchange [615, 616] verwendet wurde. Da relativistische Effekte bei der Bestimmung des EFG eine Rolle spielen, [617–624] wurde der DKH2-Hamiltonian [355, 356, 590–595] verwendet, dessen Leistungsfähigkeit bei der Berechnung von EFGs bereits in mehreren Studien überprüft wurde. [622, 625, 626] Um die Auswirkungen des PCE (*picture change error*) [490] zu berücksichtigen, wurden die obigen Rechnungen ebenfalls mit dem Programm ORCA [269] (für die Implementierung des MP2-Hamilton-Operators in Kombination mit DKH2 bzw. des EFGs siehe [627] bzw. [626]) durchgeführt, welches diesen Effekt korrigieren kann. Da die berechnete Elektronendichte keine Korrektur des PCE enthält, werden die Ergebnisse der topologischen Analyse der Elektronendichteverteilung mit der GAMESS-Rechnung verglichen. Da der PCE einen systematischen Einfluss auf die Größe des EFGs besitzt (siehe Werte mit und ohne PCE in Tabelle A.6), ist dieses Vorgehen zulässig, sofern nur die Trends in den jeweiligen Serien untersucht werden.

Auch wenn die Genauigkeit von DFT-Rechnungen zur Bestimmung des EFG bereits mehrfach Gegenstand von Studien war (siehe z.B. [440, 478, 480, 489, 628–631]), wurde dennoch das NQM des ^{45}Sc - und des ^{63}Cu -Kerns für diverse GGA- und Hybrid-Funktionale (B3LYP [632], BP86 [571–573], BH&HLYP [571, 633–635]) in der Punktgruppe C_{4v} bestimmt (siehe Abschnitt A.6 für eine Übersicht der verwendeten NQCC- und berechneten EFG-Werte sowie die daraus bestimmten Werte für das Kernquadrupolmoment, siehe Abschnitt A.6). Für das System **5** zeigen sowohl die aus GGA- als auch die aus Hybrid-Funktionalen bestimmten NQMs eine gute Übereinstimmung mit dem Literaturwert (siehe Abschnitt A.6). Dies wurde ebenfalls durch eine ADF-Rechnung [272–274] mit dem BP86-Funktional [571–573], der TZ2P-STO-Basis [238] und dem ZORA-Hamilton-Operator [158–

160, 574] validiert, also für Rechnungen mit den gleichen Parametern wie in Abschnitt 3. Bei der Berechnung des EFGs mit ZORA wird dabei zur Korrektur des PCE die Elektronendichte der kleinen Komponente berücksichtigt. [636] Die Bestätigung des NQMs aus der Literatur ist ein starkes Indiz dafür, dass die Ergebnisse in Abschnitt 3 nicht auf eine falsche Wahl der Rechnungsparameter zurückzuführen sind.

Bei der Berechnung des EFGs für **6** scheitern fast alle gängigen GGA- und Hybridfunktionale (siehe Abschnitt A.6), was in der Literatur bereits mehrfach diskutiert wurde. [612, 637–640] Das Problem lässt sich auf eine fehlerhafte Beschreibung des quantenmechanischen Austauschs zurückführen, weshalb zahlreiche neue Parametrisierungen für Dichtefunktionale vorgeschlagen wurden, um den EFG von Cu-Verbindungen zu berechnen. Einige dieser Arbeiten beruhen auf der Verwendung von reichweiten-separierten Hybridfunktionalen im Rahmen der *Coulomb Attenuation Method*. [641, 642] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Elektronendichte aus den MP2-Rechnungen analysiert, die, auch wenn die Ordnung der MP-Methode noch nicht konvergiert ist, das NQM akkurat bestimmen kann und deshalb verlässliche Ergebnisse liefern.

Die topologische Analyse der Elektronendichte von **5** und **6** wurde mit DENPROP [253] durchgeführt, lediglich die ELF wurde mit Dgrid [600] bestimmt. Die ISA [216, 217] sowie die auf ihnen basierende Deformationsdichte wurden mit einer lokal modifizierten Version von DENPROP berechnet. Die Partitionierung des EFG in atomare Beiträge sowie Beiträge der elektronischen Schalen wurde ebenfalls mit einer lokal modifizierten Version von DENPROP durchgeführt, die eine numerische Integration mit 200 radialen Punkten nach dem Gauß-Legendre-Verfahren und 974 angularen Punkten auf einem Lebedev-Grid [277–281] sowie der Becke-Partitionierung [188] durchführt. Da die Gewichtung hauptsächlich den Valenzbereich beeinflusst, besitzt die Partitionierungsmethode nur einen geringen Einfluss auf die atomaren Beiträge zum EFG (siehe Abbildung 7.3 und Tabelle A.6 für einen Vergleich der Becke- mit der Becke- ρ -Partitionierung). Für die Einteilung der elektronischen Schalen wurde die ELF auf dem gleichen Integrationsgrid wie das zur Bestimmung des EFG (s.o.) berechnet. Für jeden angularen Punkt wurden die ersten zwei radialen Minima in der ELF durch eine Interpolation mit anschließender Suche der Extremstelle in Mathematica [610] bestimmt. Anschließend wurde der Abstand des Minimums von der Atomposition über alle angularen Koordinaten gemittelt, wobei alle radialen Strahlen gleich gewichtet wurden. Da die Abweichung der einzelnen Minima vom Mittelwert gering ist, wurden die Gren-

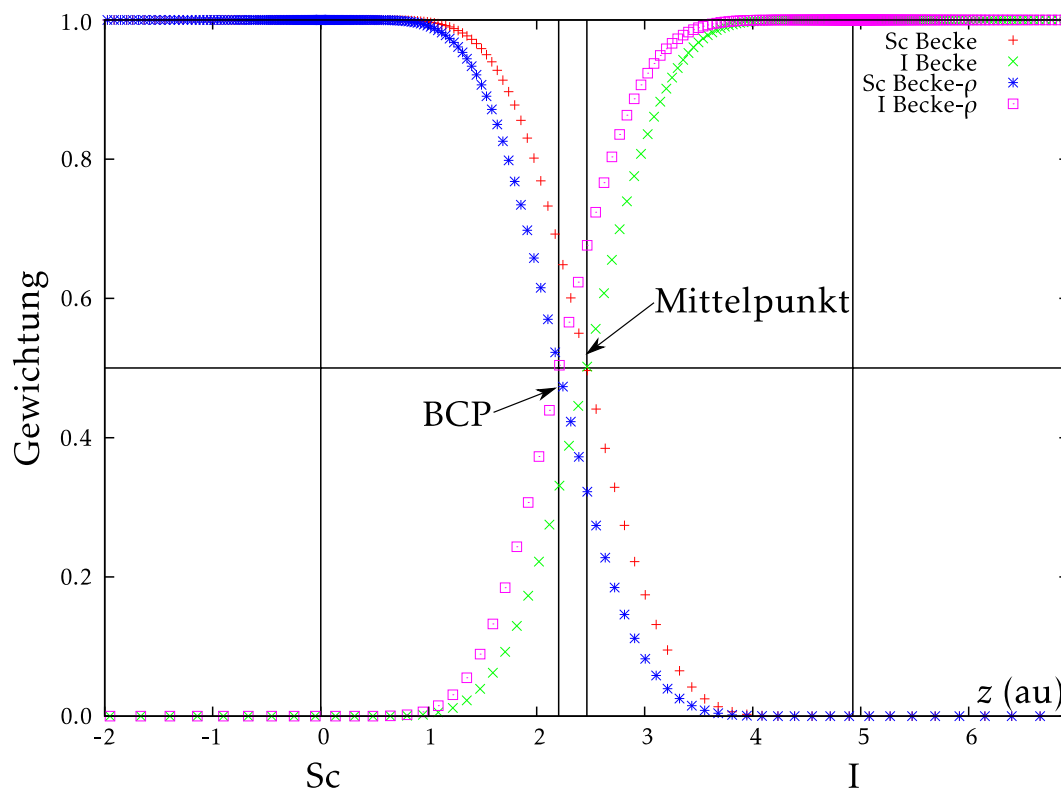


Abbildung 7.3: Vergleich der Gewichtung des Becke- und des Becke- ρ -Schemas in ScI zeigt den Einfluss der Position des BCPs und damit der Atomgröße.

zen zwischen den inneren elektronischen Schalen als sphärisch angenommen. Des Weiteren zeigt sich kaum ein Unterschied zwischen den Schalengrenzen von ScF und ScI, weshalb die Schalengrenzen von TMF für alle Verbindungen der Serien 5 und 6 verwendet wurden. Die Berechnung der atomaren Beiträge zum EFG unter Verwendung der Becke- ρ -Partitionierung [191, 192] wurde ebenfalls in einer lokal modifizierten Version von DENPROP durchgeführt, wobei die Partitionierungsmethode als einziger Parameter von den oben beschriebenen Rechnungen abweicht. Mit den Ergebnissen konnte die Unabhängigkeit des EFGs von der Partitionierungsmethode gezeigt werden, wie man es für Größen, die sensitiv auf den kernnahen Bereich sind, erwartet. [433] Dadurch können die atomaren Beiträge zum EFG aus der Becke-Partitionierung diskutiert werden, obwohl bei dieser Partitionierungsmethode keine Informationen über z.B. die Atomgröße eingehen, die aber dadurch weniger Parameter enthält. Die Strukturfaktoren wurden analytisch unter der Annahme einer orthorhombischen Zelle mit einer Kantenlänge von 5 bzw. 10 Å berechnet. Die Abhängigkeit des EFGs von der maximalen Auflösung $\sin(\theta)/\lambda$ der Strukturfaktoren wurde mit einer lokal modifizierten Version von DENPROP durchgeführt.

Die Berechnung des Moleküls N₂ wurde mit ADF/revPBE/QZ4P/ZORA [643–645] durchgeführt und die Strukturfaktoren wurden numerisch auf einem radialen Gauß-Legendre-Grid mit 200 Punkten und einem angularen Lebedev-Grid mit 5810 Punkten [277–281] mit DENPROP berechnet. Die Verfeinerung des (E)HC Modells erfolgte unter Verwendung der Datenbank von Volkov und Macchi [236] für freie Atome mit dem Programm XD2006. [237] Für die Definition der Pseudoatome und weitere Details über die MP-Modelle siehe Abschnitt A.7. Für die Berechnung des EFGs wurde die Elektronendichte mit dem Modul XDPROP berechnet und anschließend der EFG numerisch mit dem gleichen Integrationsgrid wie bei der quantenchemischen Rechnung integriert. Die in XD2006 implementierte Routine zur Berechnung des EFGs wurde nicht verwendet, da an drei Stellen Probleme auftreten können: Zum einen berechnet XD2006 den Kernbeitrag zum EFG für jedes Pseudoatom, was im Falle eines Multiatom-Ansatzes zu einem falschen Wert führt. Zum anderen zeigt sich die Partitionierung der Elektronendichte in atomare Beiträge über die Multipolentwicklung für Fehler anfällig, wenn bestimmte Multipole einen signifikanten Beitrag zur Elektronendichte an einer benachbarten Atomposition leisten. Des Weiteren verwendet XD2006 eine auf dem Sternheimer-Shielding [493, 494] basierende Korrektur [443], um die fehlenden Beiträge der inneren Schalen zu kompensieren. Eine solche Korrektur wird bei der

Verwendung einer Multipolentwicklung für alle elektronischen Schalen der Atome hinfällig.

7.4 Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten

Die Geometrie aller Verbindungen in Kapitel 6 wurden mit dem Programm ADF [272–274] mit dem PBE0-Hybridfunktional [646, 647] sowie der in ADF implementierten TZ2P-Basis [238] optimiert. Die skalar-relativistischen Effekte wurden dabei durch ZORA [158–160, 574] beschrieben. Für die Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten wurde die von Autschbach und Ziegler implementierte Methode verwendet, [509, 510, 648, 649] die eine Zerlegung der Beiträge des FC-Mechanismus in einzelne MOs bzw. NBOs ermöglicht. [538] Die Kopplungskonstanten berücksichtigen lediglich den Beitrag der FC-Wechselwirkung, unterscheiden sich aber nur geringfügig von denen, bei denen alle vier Ramsey-Terme [561] berücksichtigt werden. Da die Kopplungskonstanten sensitiv auf die elektronische Struktur nahe der Atomposition sind, wurde der Basissatz der Atome, für die die Kopplungskonstante berechnet wird, mit zusätzlichen Funktionen mit hohem ζ ergänzt. Während diese zusätzlichen Exponenten für das H-Atom sowie diverse weitere Atome durch den in ADF implementierten jcpl-Basissatz beschrieben werden, wurde für das Si-Atom die gleiche Basis wie in [558, 559] verwendet. Durch das *Density Fitting* aus [650] im Zuge des regulären SCFs seit ADF2014 erhält man im Vergleich zu älteren Programmversionen etwas genauere Werte für $J(\text{Si}, \text{H})$.

Um die Werte von $J(\text{Si}, \text{H})$ der Verbindung **7** abzusichern, wurde die Spin-Spin-Kopplungskonstante für einige ausgewählte Moleküle der Serie ebenfalls mit dem Programm DIRAC14 [651] berechnet. Dazu wurde eine Valenz-Triple- ζ -Basis [652, 653] von Dyall verwendet, die als `dya11.v3z` in DIRAC14 implementiert ist. Für das Si- und das H-Atom, für das die Kopplungskonstante berechnet wurde, wurde der `dya11.cv3z` Basissatz [652] verwendet, der zusätzliche Basisfunktionen mit hohen ζ -Werten enthält. Die relativistischen Effekte werden mit der Methode von Barysz, Sadlej und Snijders (BSS) [654–657] beschrieben, die sowohl skalar-relativistische Effekte als auch die Spin-Bahn-Wechselwirkung jeweils bis zur unendlichen Ordnung enthält. Bis auf das verwendete PBE0-Funktional unterscheiden sich somit alle wesentlichen Parameter der Rechnung. Die gute Übereinstimmung der Kopplungskonstanten beider Rechnungen (siehe Tabelle A.8) verdeutlicht, dass weder die Wahl des Basissatzes noch die Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung bei der Berechnung der Kopplungskonstanten mit ADF einen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse besitzen.

Die topologische Analyse der Elektronendichteverteilung wurde mit ADF durchgeführt, [658] während die Berechnung der Elektronendichte, deren Bindungspfade, der ELF bzw. der MOs für eine graphische Darstellung mit Dgrid [600] durchgeführt wurde. Das MO-Diagramm in Abbildung 6.2 wurde mit dem GUI von ADF erstellt. Die Isokonturliniendarstellung wurde mit einer erweiterten Version des Notebooks `calc4.lap.nb` [659] in Mathematica [610] durchgeführt, während die Isooberflächendarstellung, die Bindungspfade sowie die Kugel-Stab-Modelle mit Paraview [660] visualisiert wurden. Das bindende Si-H-NBO wurde mit NBO6.0 [661] berechnet und dessen LCAO mit Mathematica dargestellt. Die sphärisch-gemittelte Elektronendichte der Stockholder-Atome [196] sowie die darauf beruhende Deformationsdichte wurde mit einer lokal modifizierten Version von DENPROP [253] berechnet. Die Isooberflächendarstellung wurde in diesem Fall mit VMD[576] erstellt, dagegen sind die Isokonturliniendarstellung sowie der 1d-Schnitt mit Mathematica [610] erstellt worden.

In dieser Arbeit wird die Deformationsdichte verwendet, um die Polarisierung der ersten Schale aufzulösen. Allerdings zeigt sich, dass eine Darstellung der gewöhnlichen Deformationsdichte mit freien Atomen im Grundzustand nahe der Position des Si-Atoms in SiH_4 stark von sphärischen Deformationen dominiert wird (Abbildung 7.4a). Verwendet man freie Ionen, deren Ladung über die Hirshfeld-I-Methode bestimmt wird, ändert sich die Deformationsdichte in dem relevanten Bereich nicht stark genug, um eine asphärische Deformation der ersten Schale aufzulösen (Abbildung 7.4b). Erst durch die Mittelung der Elektronendichte der (iterierten) Stockholder-Atome ändert sich dies und die Deformationsdichte zeigt, dass die erste Schale des Si-Atoms in SiH_4 keine Polarisierung besitzt (Abbildung 7.4c,d). Da im kernnahen Bereich die Gewichtung in beiden Fällen nahe eins ist und die Elektronendichte praktisch vollständig zum benachbarten Atom gehört, sind beide Deformationsdichten in der Lage, die asphärische Deformation der ersten Schale zu beschreiben.

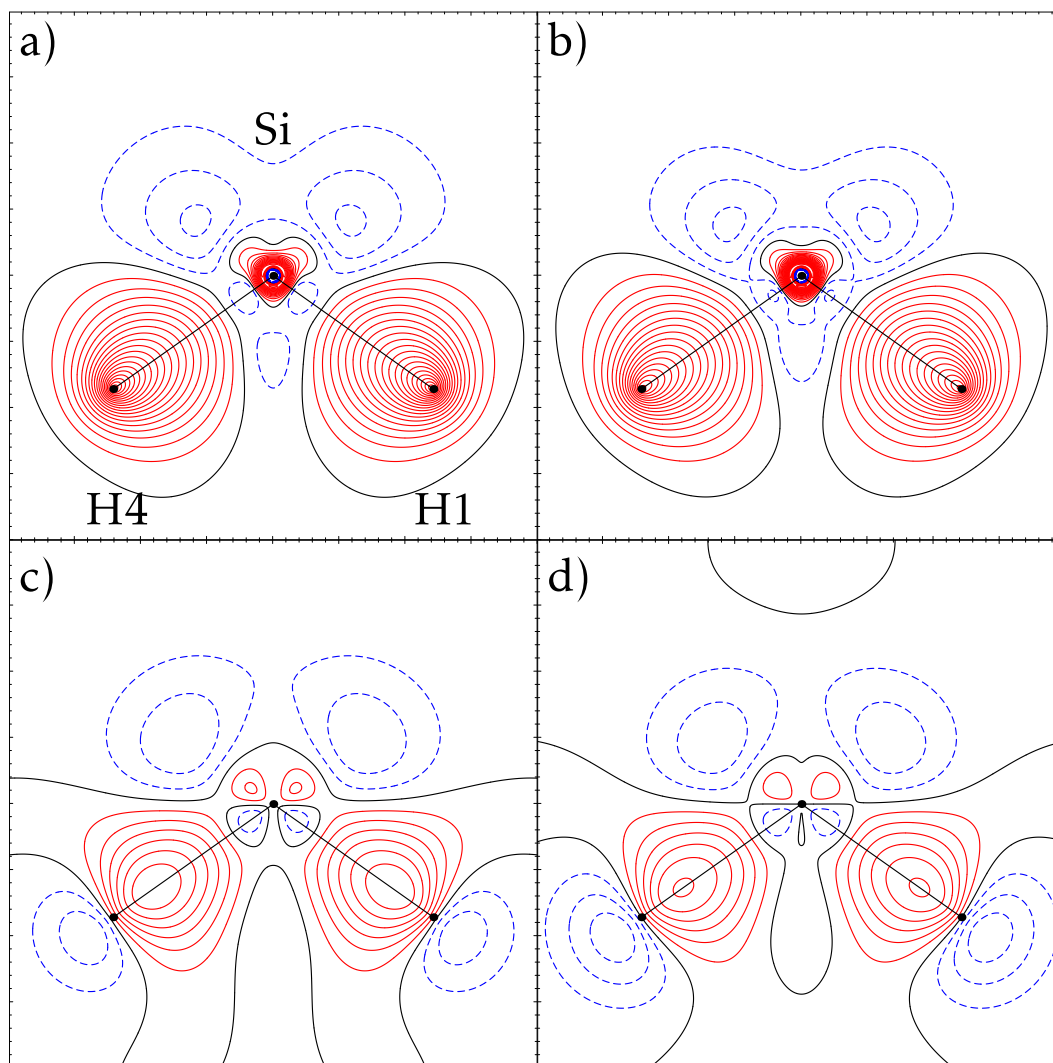


Abbildung 7.4: Deformationsdichte mit freien Atomen im Grundzustand (s^2p^2 für das Si-Atom) (a), freien Atomen bestimmt aus der Hirshfeld-I-Methode (b), sphärisch-gemittelten Stockholder-Atomen (c) und sphärisch-gemittelten ISA (d) als Referenz. Konturwerte bei $\pm n \cdot 0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ($n = 1, 2, \dots, 19$); positive Werte rot durchgezogen, negative blau gestrichelt sowie die Nullkontur in schwarz.

8 Zusammenfassung & Ausblick

Kombinierte experimentelle und theoretische Ladungsdichtestudien sind, wie Coppens im Jahr 2005 konstatierte, erwachsen geworden. [74, 75] Bei solchen Untersuchungen wird die Elektronendichteverteilung aus experimentell gemessenen Strukturfaktoren mit Hilfe des Hansen-Coppens (HC) Multipol-Modells [53] extrahiert, das die Deformationen der Elektronendichteverteilung in der Valenzschale, also bei atomarer Auflösung, beschreibt. Polarisierungen in den inneren elektronischen Schalen sind laut einer Untersuchung von Bentley und Stewart aus dem Jahr 1974 zu klein, um mit den Methoden der Röntgenbeugung ermittelt zu werden. [98] Allerdings zeigt eine aktuelle Studie, dass die Deformation der ersten elektronischen Schale des Kohlenstoffatoms in Diamant die an einem Synchrotron der dritten Generation gemessenen Strukturfaktoren signifikant beeinflusst. [99]

Das Potential, die Elektronendichteverteilung in den inneren Schalen zu rekonstruieren, eröffnet ein neues Forschungsfeld, nämlich Ladungsdichtestudien bei subatomarer Auflösung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden solche Untersuchungen erstmals auf Übergangsmetallverbindungen übertragen und dabei die lokale elektronische Struktur aller Schalen der Metallatome systematisch untersucht. Neben der Ursache für das Auftreten der Deformationen der Elektronendichteverteilung im kernnahen Bereich wird deren möglicher Einfluss auf experimentelle Ergebnisse betrachtet. Hierbei stehen neben deren Effekt auf die Röntgen-Strukturfaktoren und die damit verbundenen notwendigen Erweiterungen des Multipol-Formalismus zur Beschreibung der Elektronendichteverteilung bei subatomarer Auflösung auch deren Zusammenhang mit spektroskopischen Größen wie dem elektrischen Feldgradienten oder der Spin-Spin-Kopplungskonstante aus NMR-Experimenten im Vordergrund.

Am Beispiel der Modellsysteme $[TM(CH_3)]^{2+}$ ($TM = \text{Sc (1), Y (2), La (3)}$) konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass sich die Beiträge der MOs, die die chemische Bindung beschreiben, nicht nur auf den Valenzbereich beschränken, sondern sich auch nach innen bis hin zur Atomposition fortsetzen. Das Auftreten der Ladungskonzentrationen in den inneren elektronischen Schalen lässt sich dabei mit der radialen nodalen Struktur der einzelnen atomaren Beiträ-

ge erklären: Ändern alle Beträge zum MO beim Wechsel zwischen zwei Schalen das Vorzeichen, so besitzen diese beiden Schalen das gleiche Polarisationsmuster. Findet bei einem Beitrag kein Vorzeichenwechsel statt, so invertiert sich das Polarisationsmuster, wie es von $L(\mathbf{r})$ angezeigt wird.

So besitzen in **1** und **2** in der Valenzschale das typische Polarisationsmuster von frühen Übergangsmetallverbindungen, das von einer *trans*-LICC (*ligand induced charge concentration*) auf der dem Liganden gegenüberliegenden Seite dominiert wird. Im Fall von **2** besitzt die dritte Schale des Yttriumatoms durch die Anwesenheit einer starken *trans*-LICC(3) das gleiche Polarisationsmuster wie die Valenzschale, während in dessen zweiter Schale, wie in der zweiten Schale des Scandiumatoms in **1**, die BCC(2) (*bonding charge concentration*) auf der dem Liganden zugewandten Seite die stärkste lokale Ladungskonzentration darstellt. Während die *s*- und *p*-Beiträge zum HOMO jeweils einen radialen Knoten zwischen den betrachteten Schalen besitzen, ändern die *d*-Beiträge ihr Vorzeichen zwischen der zweiten und dritten Schale in **1** und **2** nicht. Dieser Vorzeichenwechsel tritt erst zwischen der dritten und vierten Schale des Yttriumatoms in **2** auf.

In **3** lässt ein *f*-Beitrag des Lanthanatoms zur Bindung ablesen, in Folge dessen das Polarisationsmuster in den äußeren Schalen 3 bis 5 jeweils zwei Tori besitzt. Zudem tritt in der Valenzschale des Lanthanatoms, anders als in **1** und **2** eine starke BCC auf, die ebenfalls auf ein *df*-Hybrid zurückgeführt werden kann. Zusammen mit dem Wechsel des Polarisationsmusters von der fünften in die vierte bzw. von der vierten in die dritte Schale, der nicht durch die Überlagerung von *s*-, *p*- und *d*-Beiträgen erklärt werden kann, handelt es sich dabei um untrügliche Anzeichen zur Beimischung von *f*-Beiträgen zum LCAO.

Das Polarisationsmuster der ersten Schale lässt sich prinzipiell nicht in $L(\mathbf{r})$ auflösen, sondern allenfalls in der ELF, wenn diese aus einer vierkomponentigen Rechnung bestimmt wird. Daher wird in diesem Fall die Deformationsdichte mit sphärisch-gemittelten iterierten Stockholder-Atomen als Referenz verwendet, um die Polarisation in unmittelbarer Umgebung der Atomkerne sichtbar zu machen. Mit dieser Größe lässt sich auch für die quasi-relativistischen Rechnungen der Modellsysteme **1**, **2** und **3** erkennen, dass die Polarisation der ersten Schale des *TM*-Atoms aus einem Dipol besteht, der sein Maximum auf der *trans*-Seite besitzt.

Um die Bedeutung der oben genannten Ergebnisse für experimentelle Ladungsdichtestudien einschätzen zu können, wurde für die Verbindungen untersucht, inwiefern die Deformation der Elektronendichteverteilung der inneren Schalen in den Strukturfaktoren enthalten ist. Während sich bei niedrigen Auflösungen

($\sin(\theta)/\lambda < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$) noch keine systematischen Abweichungen beim Anpassen eines HC-Modells finden lassen, treten diese bei Auflösungen von $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$, der maximalen Auflösung von Ag- K_α -Strahlung, vor allem im kernnahen Bereich auf. Durch die in Kapitel 3.2 vorgestellte Erweiterung des Multipol-Formalismus zum EHC-Modell lassen sich diese Abweichungen beheben und die elektronische Struktur der inneren Schalen des Übergangsmetallatoms kann mit hoher Genauigkeit rekonstruiert werden. Bei der Analyse von $L(\mathbf{r})$ aus den MP-Modellen treten zwar noch Abweichungen zu der zugrunde liegenden DFT-Rechnung auf, die stärkste Ladungskonzentration der nächstinneren Schale lässt sich aber zuverlässig bestimmen. Die verbleibenden Unterschiede rühren daher, dass selbst bei $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ die Informationen über die inneren kernnahen Schalen nicht vollständig in den Strukturfaktoren enthalten sind und somit nicht modelliert werden können. Mit steigender Ordnungszahl des Übergangsmetallatoms und der damit verbundenen Zunahme der Atomgröße treten die Effekte bei immer niedrigeren Auflösungen auf, so dass für experimentelle Ladungsdichtestudien bei subatomarer Auflösung möglichst Verbindungen mit schweren Elementen verwendet werden sollten. Durch die Berechnung von dynamischen Strukturfaktoren durch Faltung der statischen, in atomare Beiträge partitionierte Streufaktoren von Modellsystem 1 mit dem Debye-Waller-Faktor kann gezeigt werden, dass auch bei endlicher Temperatur das Polarisationsmuster der inneren elektronischen Schale mit einem EHC-Modell extrahiert werden kann. Somit kann auf Basis der im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse die Vorhersage getroffen werden, dass es im Rahmen einer experimentellen Ladungsdichtestudie bei hohen Datenaufösungen ($\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$) und niedrigen Temperaturen möglich sein sollte, die beschriebenen Polarisationsphänomene bei Übergangsmetallverbindungen experimentell zu bestätigen.

Durch die Betrachtung der inneren elektronischen Schalen im Rahmen von Ladungsdichtestudien bei subatomarer Auflösung spielen relativistische Effekte eine immer größer werdende Rolle, weshalb deren Einfluss auf die Strukturfaktoren am Beispiel der späten Übergangsmetallverbindungen $TM(C_2H_2)$ ($TM = \text{Ni}$ (**4a**), Pd (**4b**), Pt (**4c**)) im weiteren Verlauf der Arbeit untersucht wurde. Dabei wurden zunächst die Strukturfaktoren für die nicht-relativistische Referenz sowie aus Rechnungen mit quasi-relativistischen und erstmals mit voll-relativistischen Modell-Hamilton-Operatoren bestimmt. Sowohl die relative als auch die absolute Differenz der Strukturfaktoren zeigt im Auflösungsbereich von $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ einen wellenförmigen Verlauf, der die relativistischen Effekte der beiden äußersten elek-

tronischen Schalen sowohl für quasi- als auch voll-relativistische Rechnungen abbildet. Quantifiziert man die relativistischen Effekte über den kristallographischen R_1 -Wert, so steigt dieser mit steigender Ordnungszahl des Übergangsmetallatoms von 0.81% für **4a** über 1.51% für **4b** auf 2.78% **4c**. Vergleicht man diese Werte mit dem Effekt, der durch die chemische Bindung hervorgerufen wird, so besitzt letzterer die gleiche Größenordnung wie die relativistischen Effekte, die damit einen signifikanten Einfluss auf die Strukturfaktoren aufweisen und somit für entsprechende experimentelle Studien zu berücksichtigen sind.

Daher wurde ein Verfahren vorgestellt, mit dem die Größe der relativistischen Effekte aus experimentellen Strukturfaktoren abgeschätzt werden kann. Die Grundlage hierfür bildet das EHC-Modell bzw. dessen κ -Parameter, der die radiale Skalierung einer bestimmten elektronischen Schale beschreiben kann. Passt man diesen Wert sowohl für relativistische als auch für nicht-relativistische Atomformfaktoren aus einer Datenbank an, kann daraus die skalar-relativistische Kontraktion berechnet werden. Nachdem die Methode erfolgreich an theoretischen Strukturfaktoren getestet worden ist, wurde die relativistische Kontraktion anhand mehrerer gemessener Datensätze von Röntgenstrukturfaktoren bestimmt. Am Beispiel des Ceratoms in unterschiedlichen Verbindungen sowie zum Teil an unterschiedlichen Diffraktometern durchgeführte Messungen lässt sich im Mittel eine Kontraktion der zweiten Schale um 4.51% finden, wobei die geringe Schwankung der Einzelmessungen zwischen 4.45 und 4.59% sowie der Vergleich zum theoretischen Referenzwert von 5.39% für die Zuverlässigkeit der vorgestellten Methode sprechen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde ausgehend von dem Wissen, dass die inneren elektronischen Schalen von Übergangsmetallatomen eine Deformation der Elektronendichteverteilung aufweisen, am Beispiel des elektrischen Feldgradienten (EFG) untersucht, ob die lokale elektronische Struktur bei subatomarer Auflösung einen Einfluss auf die Eigenschaften entsprechender Moleküle besitzt. An der Serie ScX (**5**, X = H, Li, F, Cl, Br, I) wird durch den Vergleich des berechneten EFGs mit der gemessenen Kernquadrupolkopplungskonstante die Bedeutung der inneren elektronischen Schalen verdeutlicht: Während eine alleinige Betrachtung der Valenzschale eine betragsliche Abnahme des EFG mit steigender Elektronegativität des Liganden X bedeuten würde, kann die tatsächlich beobachtete Zunahme des Betrags nur durch die Polarisation der inneren Schalen erklärt werden. In der Serie CuX (**6**, X = H, Li, F, Cl, Br, I) besitzt der EFG kleinere Absolutwerte als in **5**, obwohl späte Übergangsmetallverbindungen durch die Dominanz der nichtbindenden lokalen Ladungskonzentrationen in der Regel stärker polarisiert sind als

frühe Übergangsmetallverbindungen. Die Analyse der Elektronendichteverteilung bei subatomarer Auflösung zeigte dabei, dass der Beitrag der zweiten Schale zum EFG in **6** ein positives Vorzeichen besitzt, welcher die negativen Beiträge der ersten und dritten Schale teilweise kompensiert und somit zu kleineren Absolutwerten führt.

Außerdem wurde diskutiert, inwieweit sich der EFG aus Röntgenbeugungsstudien bestimmen lässt. Eine Analyse basierend auf berechneten Strukturfaktoren zeigt eine nicht-monotone Veränderung des EFG mit steigender Datenauflösung, die sich mit dem schrittweisen Aufbau des Polarisationsmusters der inneren Schalen erklären lässt. Ab genügend hohen Auflösungen nähert sich der aus Röntgen-Strukturfaktoren bestimmte Wert des EFGs an den tatsächlichen Wert an, aber bei **5** und **6** erst bei einer Auflösung ($\sin(\theta)/\lambda < 10 \text{ \AA}^{-1}$) jenseits des experimentell zugänglichen Bereichs. Am Beispiel des Stickstoffmoleküls N_2 wurde zudem gezeigt, dass die Flexibilität des EHC-Modells groß genug ist, um den EFG ohne weitere Korrekturen aus der bei subatomarer Auflösung rekonstruierten Elektronendichteverteilung zu bestimmen, wenn genug Informationen über alle elektronischen Schalen in den Strukturfaktoren enthalten sind.

Als zweites Beispiel für die experimentelle Signifikanz der im ersten Teil der vorliegenden Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurde die Spin-Spin-Kopplungskonstanten der Übergangsmetallverbindungen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_{3-n}\text{Cl}_n)$ (**7**) und $\text{Cp}^\# \text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiMe}_{3-n}\text{Cl}_n)$ (**8**, $n = 0, 1, 2, 3$) betrachtet. Neben dem Betrag und dem experimentell oft nur schwer zugänglichen Vorzeichen der Kopplungskonstante $J(\text{Si}, \text{H})$ lassen sich auch die Beiträge einzelner Molekülorbitale zu der Kopplung zwischen dem Si- und dem H-Kern berechnen. Damit lässt sich für **7** zeigen, dass die π -Rückbindung eines d -Orbitals des Titans in das antibindende H-Si-Cl Orbital ($\text{Ti} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})$) die größeren Beiträge zur Kopplung liefert als das MO, welches die Si-H- σ Wechselwirkung beschreibt, und damit $J(\text{Si}, \text{H})$ ein positives Vorzeichen besitzt. Zudem nimmt entlang der Serie **7** der Beitrag von $\text{Ti} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})$ mit steigender Anzahl der Chlorsubstituenten und damit $J(\text{Si}, \text{H})$ zu.

In der Reihe **8** tritt durch eine Mn-H- σ -Wechselwirkung ein zusätzlicher Beitrag zur Spin-Spin-Kopplungskonstante $J(\text{Si}, \text{H})$ auf, welche mit der ebenfalls über das Manganatom vermittelten $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})$ Wechselwirkung konkurriert. Dadurch wird $J(\text{Si}, \text{H})$ von den Beiträgen der Si-H- σ Wechselwirkung dominiert und besitzt ein negatives Vorzeichen. Entlang der Serie **8** nimmt $J(\text{Si}, \text{H})$ mit steigender Anzahl an Chlorsubstituenten ab, was durch den sinkenden (bzw.

betraglich zunehmenden) Beitrag von der Si–H- σ Wechselwirkung hervorgerufen wird. Die Analyse sowohl des Betrags als auch des Vorzeichens von $J(\text{Si},\text{H})$ liefert somit durch die Zerlegung in die einzelnen Beiträge sowie deren Korrelation mit Molekülorbitalen die Erkenntnis, wie weit der Prozess der oxidativen Addition eines Silans an ein Übergangsmetallzentrum fortgeschritten ist.

Die Veränderung der Bindungsverhältnisse im TM –Si–H-Fragment der Reihen 7 und 8 kann nicht nur durch die Analyse der Molekülorbitale, sondern auch mit Hilfe der Elektronendichteverteilung erklärt werden, wobei speziell die Analyse der Deformationsdichte mit sphärisch-gemittelten Stockholder-Atomen als Referenz wertvolle Dienste leistet. Die Analyse der Elektronendichteverteilung um das Siliziumatom bei subatomarer Auflösung kann zum Beispiel die schwächere $TM \rightarrow \sigma^*(\text{H}–\text{Si}–\text{Cl})$ Wechselwirkung in **8d** im Vergleich zu **7d** (jeweils $n = 3$) enthüllen. Es zeigt sich jeweils das qualitativ gleiche Polarisationsmuster eines dem TM -Atom zugewandten Dipols, der aber im letzten Fall deutlich höhere Absolutwerte besitzt. Durch die äußerst diffuse Elektronendichteverteilung im Valenzbereich des besagten TM –Si–H-Fragments ist dieser Unterschied, zum Beispiel durch die Betrachtung der Elektronendichte an den bindungskritischen Punkten, dagegen praktisch nicht sichtbar.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich die Worte Mullikens aus dem Jahr 1951, dass eine Hybridisierung einen weiten Weg zurücklegt, [96] auf Ladungsdichtestudien bei subatomarer Auflösung übertragen lassen: Die an der Bindungsbildung beteiligten Orbitale, selbst wenn die nur einen kleinen Beitrag zum LCAO leisten, setzen sich in den kernnahen Bereich fort und sogar in der ersten elektronischen Schale lässt sich hierdurch eine Deformation der Elektronendichte beobachten. Dabei ist nicht nur die angulare sondern auch die radiale Struktur der Beiträge eines MOs für die Existenz und die relative Stärke der Ladungskonzentrationen aller elektronischer Schalen verantwortlich. Somit stellen nicht nur in der Valenzschale das MO- und das Ladungsdichtebild zwei Kehrseiten einer Medaille dar, [382] sondern diese Erkenntnis ist auch bei subatomarer Auflösung gültig. Durch die zusätzlichen Informationen, die man durch die Betrachtung mehrerer elektronischer Schalen erhält, lassen sich sogar noch detailliertere Rückschlüsse von einer Ladungsdichtestudie in das MO-Bild ziehen.

Speziell bei experimentellen Studien stellt die Rekonstruktion der inneren elektronischen Schalen durch ein EHC-Modell eine lohnendes Ziel dar. Durch die technische Entwicklung der letzten Jahre sollten solche Studien durchführbar sein, bei denen nach den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Ergebnisse das Hauptau-

genmerk darauf liegen sollte, eine der inneren Schalen vollständig zu verfeinern. Dafür lässt sich die Vorhersage formulieren, dass möglichst Verbindungen mit Elementen der zweiten oder sogar dritten Übergangsmetallreihe zu bevorzugen sind, da diese die größten Schalen bei subatomarer Auflösung besitzen. Mit dem gleichen Argument lässt sich auch begründen, die experimentellen Ladungsdichtestudien an frühen Übergangsmetallverbindungen durchzuführen. Durch eine Verfeinerung einer inneren Schale im Rahmen eines EHC-Modells lassen sich fortgeschrittenere Konzepte zur Rekonstruktion der Elektronendichteverteilung aus dem Experiment wie zum Beispiel die Methoden von Jayatilaka [227, 304, 662–667] und Koritsanszky [265, 266, 406] testen, für die deutlich mehr Informationen aus der Theorie zur Auswertung des Experiments bereitgestellt werden müssen. Lässt sich die Möglichkeit dieser Methoden, die Elektronendichteverteilung bei subatomarer Auflösung korrekt wiederzugeben, über einen Vergleich mit einer EHC-Verfeinerung verifizieren, so kann man mit ihnen auch die Elektronendichteverteilung von noch weiter innen liegenden elektronischen Schalen bestimmen. Wenn das Ziel aber sein sollte, die elektronische Struktur aller Schalen mit einem EHC-Modell zu rekonstruieren, dann bieten sich basierend auf den vorgestellten Resultaten eher Verbindungen mit möglichst leichten Elementen an. Dadurch müssen weniger innere Schalen beschrieben werden, was eine solche Studie erleichtert. Die Verfeinerung eines EHC-Modells wird aber auch in diesem Fall nur ein Zwischenschritt auf dem Weg sein, die Elektronendichteverteilung mit einem allgemeineren, speziell radial noch flexibleren Ansatz zu beschreiben. Bis ein solches Modell verfügbar und in der Literatur etabliert ist, behält das EHC-Modell seine Daseinsberechtigung und kann äußerst wertvolle Informationen über die Elektronendichteverteilung bei subatomarer Auflösung liefern.

A Tabellarischer Anhang

A.1 Isooberflächendarstellung von $L(\mathbf{r})$ von 2

$TM = Y$, 2.Schale

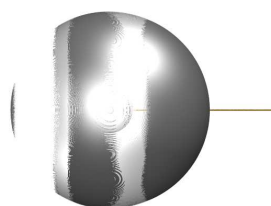


Abbildung A.1: Isooberflächendarstellung von $L(\mathbf{r})$ in der zweiten Schale des Y-Atoms in 2; Konturwerte bei 79940 (transparent) bzw. 79965 $e\text{\AA}^{-5}$.

A.2 Lokales Koordinatensystem der MP-Modelle

Tabelle A.1: Lokales Koordinatensystem der MP-Modelle von 1, 2 und 3. Alle Pseudotope auf derselben Atomposition besitzen das gleiche Koordinatensystem.

Atom	Atom(1)	Achse(1)	Atom(2)	Achse(2)	R/L
TM	C	Z	H(1)	Y	R
C	TM	Z	H(1)	Y	R
H(1)	C	Z	H(2)	Y	R
H(2)	C	Z	H(3)	Y	R
H(3)	C	Z	H(1)	Y	R

A.3 Isooberflächendarstellung der ELF von 1, 2 und 3

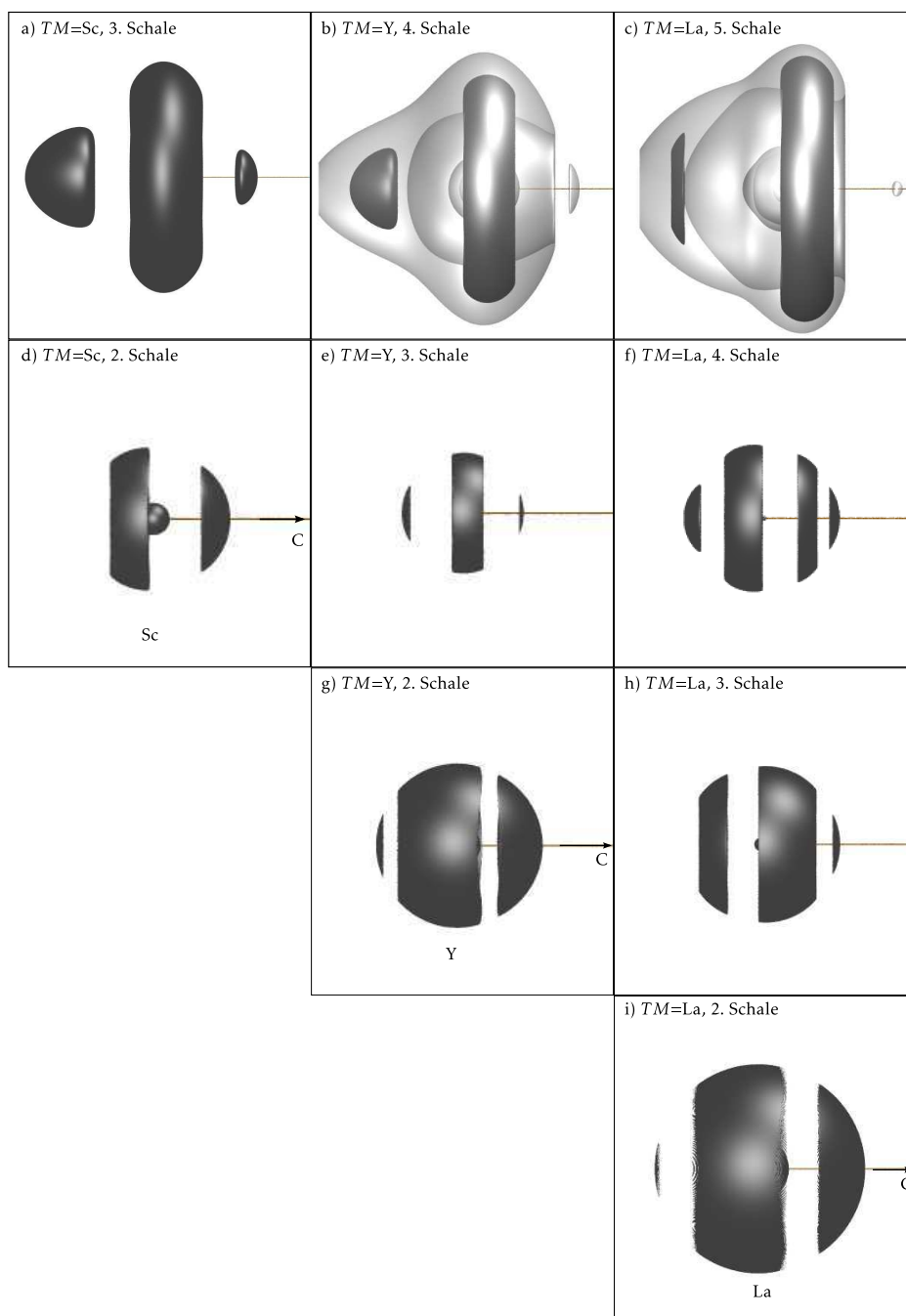


Abbildung A.2: Isooberflächendarstellung der ELF von 1 bei 0.85 (a) bzw. 0.8484 (d), von 2 bei 0.72 (transparent) und 0.85 (b), 0.7795 (e) bzw. 0.7794 (g) und von 3 bei 0.75 (transparent) und 0.8115 (c), 0.766 (f), 0.7582 (h) bzw. 0.7582 (i) um das jeweilige Übergangsmetallatom.

A.4 Liste der MP Parameter für 1-3

Tabelle A.2: R_1 -Werte und Reflex-zu-Parameter Verhältnis der finalen Modelle von 1-3.

	$\sin(\theta)/\lambda$	Modell	$R_1(F)$	$N(Ref)/N(p)$
1	1.0	IAM	0.0081	-
		MP1	0.0009	347.9
	1.8	IAM	0.0056	-
		MP2	0.0025	2033.8
		MP3	0.0005	1525.3
		MP3a	0.0009	2862.3
		MP3b	0.0006	2122.0
2	1.0	IAM	0.0027	-
		MP1	0.0003	269.3
	1.8	IAM	0.0019	-
		MP3	0.0003	1468.0
3	1.0	IAM	0.0022	-
		MP1	0.0001	85.0
	1.8	IAM	0.0014	-
		MP3	0.0002	429.1

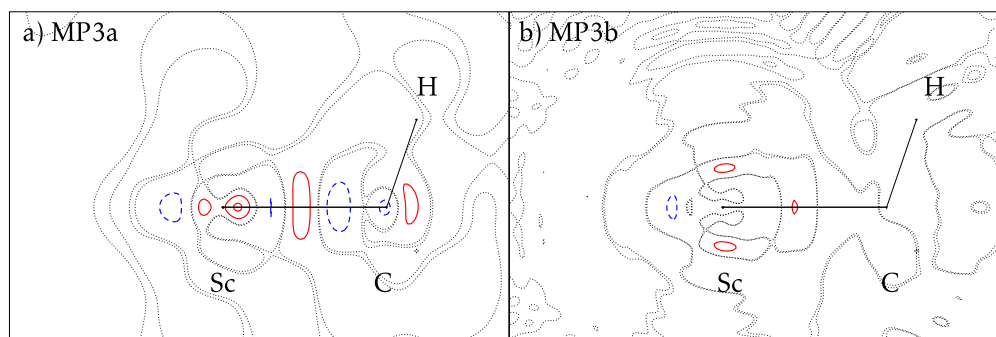


Abbildung A.3: Restelektronendichtekarte in der Molekülebene von **1** der Modelle MP3a und MP3b. Konturen bei (a) $\pm n \cdot 0.01$ bzw. (b) $\pm n \cdot 0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ($n = 1, 2, \dots, 19$); positive Werte rot durchgezogen, negative blau gestrichelt sowie die Nullkontur in schwarz.

Tabelle A.3: MP-Parameter des MP3a von **1** mit $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$. Temperaturparameter in \AA^2 ; Werte ohne Standardabweichung wurden nicht verfeinert.

$P_{l,m}$	Sc3d	Sc2s2p	C	H
U_{11}	0.028999(1)	0.028999	0.043923(2)	–
U_{22}	0.034001(1)	0.034001	0.052903(2)	–
U_{33}	0.024994(1)	0.024994	0.030953(2)	–
U_{iso}	–	–	–	0.05755(3)
P_c	0	10	3.231(2)	0
P_v	0.3011(2)	9.1275(2)	1.769(1)	0.6783(6)
P_{00}	0.338(1)	-1.12(2)	1.741(1)	0.11(1)
κ_v	1.263(2)	1.00123(2)	1.0428(2)	1.2191(4)
κ_0	1.2061(5)	0.99967(5)	0.6828(5)	1.174(1)
κ_1	1.0363(4)	0.99967(5)	0.6647(3)	1.1252(4)
κ_2	0.6366(2)	0.99967(5)	0.437(2)	1.570(3)
κ_3	1.648(2)	0.99967(5)	0.7721(3)	2.042(6)
κ_4	0.9777(4)	0.99967(5)	0.869(1)	2.041(6)
$P_{1,0}$	-0.1335(1)	0.00236(3)	0.3038(3)	0.2030(2)
$P_{1,+1}$	0.0	0	0.0	-0.0067(1)
$P_{1,-1}$	0.0	0	0.0	-0.0037(1)
$P_{2,0}$	0.2242(1)	-0.00074(9)	0.0472(4)	0.0711(2)
$P_{2,+1}$	0.0	0	0.0	0
$P_{2,-1}$	0.0	0	0.0	0
$P_{2,+2}$	0.0	0	0.0	0
$P_{2,-2}$	0.0	0	0.0	0
$P_{3,0}$	-0.0626(1)	0.0204(3)	0.3176(2)	0.0147(1)
$P_{3,+1}$	0.0	0	0.0	0
$P_{3,-1}$	0.0	0	0.0	0
$P_{3,+2}$	0.0	0	0.0	0
$P_{3,-2}$	0.0	0	0.0	0
$P_{3,+3}$	0.0000(1)	0.0000(4)	0.0000(3)	0
$P_{3,-3}$	0.0005(1)	0.0010(4)	-0.3325(3)	0
$P_{4,0}$	0.1934(1)	0.0289(4)	0.0892(2)	0.0047(1)
$P_{4,+1}$	0.0	0	0.0	0
$P_{4,-1}$	0.0	0	0.0	0
$P_{4,+2}$	0.0	0	0.0	0
$P_{4,-2}$	0.0	0	0.0	0
$P_{4,+3}$	0.0000(1)	0.0000(4)	0.0000(2)	0
$P_{4,-3}$	-0.0058(1)	0.0018(4)	0.0934(2)	0
$P_{4,+4}$	0.0	0	0.0	0
$P_{4,-4}$	0.0	0	0.0	0

Tabelle A.4: MP-Parameter des MP3b von **1** mit $\sin(\theta)/\lambda < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$. Temperaturparameter in \AA^2 ; Werte ohne Standardabweichung wurden nicht verfeinert.

$P_{l,m}$	Sc3d	Sc2s2p	C	H
U_{11}	0	0	0.015	0.028
U_{22}	0	0	0.019	0.023
U_{33}	0	0	0.006	0.032
U_{iso}	—	—	—	—
P_c	0	10	2	0
P_v	0.2348(4)	9.1628(1)	2.645(2)	2.8609(8)
P_{00}	0.3513(2)	-1.159(4)	2.03(3)	-1.95(7)
κ_v	1.313(2)	1.00247(1)	1.0723(2)	1.0493(1)
κ_0	1.254(2)	0.99884(3)	0.636(2)	1.020(3)
κ_1	1.0086(5)	1.83(2)	0.720(3)	0.949(2)
κ_2	0.6053(4)	0.876(2)	1.13(2)	1.189(4)
κ_3	1.437(1)	0.94(1)	0.713(2)	1.505(9)
κ_4	1.0108(5)	0.720(2)	0.789(2)	1.86(2)
$P_{1,0}$	-0.1514(2)	0.00442(1)	0.2648(4)	0.3560(4)
$P_{1,+1}$	0.0	0	0.0	-0.021(1)
$P_{1,-1}$	0.0	0	0.0	-0.012(1)
$P_{2,0}$	0.2223(4)	0.01087(2)	0.0023(1)	0.1642(3)
$P_{2,+1}$	0.0	0	0.0	-0.0079(7)
$P_{2,-1}$	0.0	0	0.0	-0.0044(7)
$P_{2,+2}$	0.0	0	0.0	0.0071(4)
$P_{2,-2}$	0.0	0	0.0	0.0117(8)
$P_{3,0}$	-0.0603(1)	0.00645(4)	0.4268(4)	0.049(1)
$P_{3,+1}$	0.0	0	0.0	-0.0039(5)
$P_{3,-1}$	0.0	0	0.0	-0.0020(5)
$P_{3,+2}$	0.0	0	0.0	0.0047(5)
$P_{3,-2}$	0.0	0	0.0	0.0077(6)
$P_{3,+3}$	0.0000(1)	0.00000(3)	0.0004(3)	-0.0003(4)
$P_{3,-3}$	0.0009(1)	-0.00010(3)	-0.3794(4)	-0.0083(4)
$P_{4,0}$	0.1848(1)	0.01946(5)	0.1343(4)	0.0154(6)
$P_{4,+1}$	0.0	0	0.0	-0.0013(4)
$P_{4,-1}$	0.0	0	0.0	-0.0006(4)
$P_{4,+2}$	0.0	0	0.0	0.0035(4)
$P_{4,-2}$	0.0	0	0.0	0.0058(4)
$P_{4,+3}$	0.0000(1)	0.00000(4)	0.0004(3)	-0.0001(4)
$P_{4,-3}$	-0.0049(1)	-0.00027(4)	0.1359(4)	-0.0035(4)
$P_{4,+4}$	0.0	0	0.0	0.0007(3)
$P_{4,-4}$	0.0	0	0.0	-0.0014(3)

A.5 Vergleich atomarer Ladungen von 1

Tabelle A.5: Der Vergleich ausgewählter, unterschiedlicher Ladungen zeigt die Ähnlichkeit zwischen den Bader-Atomen und der Becke- ρ -Partitionierung für 1. Die Größe der Atome in der Becke- ρ -Methode wurde über die β -Sphäre bestimmt, also dem Radius der größten Kugel, welche vollständig in dem atomaren Bassin im Rahmen der QTAIM enthalten ist. Für das C-Atom ist aber prinzipiell eine andere Implementierung denkbar, bei der sowohl der Abstand des Atoms zum Sc-C- und C-H-BCP in die Gewichtung einfließt.

Atom	Sc	C	H
Voronoi	2.01	1.07	-0.36
VDD	1.53	-0.27	0.25
Becke	2.48	0.93	-0.47
Bader	2.00	-0.49	0.16
Becke- ρ	2.44	-0.14	-0.10

A.6 Bestimmung des Kernquadrupolmoments

Tabelle A.6: Für unterschiedliche Hamilton-Operatoren berechnete und aus gemessenen NQCCs bestimmte EFGs für 5.

EFG (au)	ScH	ScLi	ScF	ScCl	ScBr	ScI
Exp. ^a	-1.478 ^b	-1.081 ^b	-1.433 ^c	-1.319 ^c	-1.264 ^d	-1.205 ^b
MP2	-1.529	-1.083	-1.449	-1.327	-1.266	-1.217
MP2 ^e	-1.530	-1.083	-1.449	-1.327	-1.266	-1.217
MP2-PCE ^f	-1.512	-1.073	-1.430	-1.309	-1.249	-1.201
HF	-1.754	-1.433	-1.747	-1.586	-1.519	-1.481
B3LYP	-1.402	-1.094	-1.428	-1.262	-1.188	-1.144
B3LYP-PCE ^f	-1.387	-1.086	-1.409	-1.247	-1.173	-1.130
BP86-PCE ^f	-1.313	-1.033	-1.318	-1.168	-1.096	-1.054
BP86(ADF) ^g	-1.377	-1.081	-1.389	-1.232	-1.178	-1.121
$d(\text{Sc-X})$ (Å)	1.777 ^h	2.988 ^h	1.787 ⁱ	2.23026 ^c	2.38085 ^d	2.6078 ^j

^a Mit dem Literaturwert des NQM (Tabelle A.6) aus der experimentell bestimmten NQCC berechnet.

^b EFG direkt aus dem PCNQM-Modell [464] basierend auf einer DK-CCSD(T)-Rechnung [489]

^c Referenz [668]

^d Referenz [669]

^e Zum Test der Implementierung der modifizierten DENPROP-Version

^f Mit Korrektur des PCE

^g ADF/BP86/TZ2P/ZORA

^h auf DK-CCSD(T)-Level optimiert [489]

ⁱ Referenz [670]

^j Referenz [671]

Tabelle A.7: Kernquadrupolmoment des ^{45}Sc -Kerns aus der Literatur sowie durch die lineare Anpassung der Gerade $NQCC[\text{MHz}] = 234.9647Q[\text{barn}]q_{zz}[\text{au}] + b[\text{MHz}]$ (modifizierte Form der Gleichung 5.8) der mit unterschiedlichen Hamilton-Operatoren berechneten EFG-Werte an die gemessenen NQCCs (siehe Tabelle A.6). Die angegebenen Fehler ergeben sich aus der linearen Anpassung.

	NQM (mb)	γ -Achsenabschnitt (MHz)
Literatur	-220(2) ^a	–
MP2	-200(8)	5(2)
MP2–PCE ^b	-216(8)	2(2)
HF	-230(29)	19(11)
B3LYP	-228(30)	0(9)
B3LYP–PCE ^b	-232(32)	0(9)
BP86–PCE ^b	-244(34)	0(10)
BP86(ADF) ^c	-242(30)	3(8)

^a Referenz [395]

^b Mit Korrektur des PCE

^c ADF/BP86/TZ2P/ZORA

Tabelle A.8: Einfluss der Partitionierungsmethode auf die Ladung $Q(\text{Sc})$ bzw. den elektronischen Beitrag zum EFG $q_{zz}^{\text{Sc}}(\text{Sc})$ des Sc-Atoms für die MP2-Rechnung von 5. Während die Ladung stark von der jeweiligen Methode abhängt und die Becke- ρ -Methode Ergebnisse liefert, die sich mit der Erwartung auf Grund der Elektronegativitäten decken, ist der EFG weitestgehend unabhängig von der Art der Partitionierung.

Verbindung	Becke		Becke- ρ	
	$Q(\text{Sc})$	$q_{zz}^{\text{Sc}}(\text{Sc})$	$Q(\text{Sc})$	$q_{zz}^{\text{Sc}}(\text{Sc})$
ScH	0.95	-1.45	0.52	-1.51
ScLi	0.14	-1.07	-0.47	-1.09
ScF	0.86	-1.40	0.79	-1.41
ScCl	0.46	-1.32	0.63	-1.31
ScBr	0.30	-1.27	0.53	-1.25
ScI	-0.09	-1.22	0.24	-1.18

Tabelle A.9: Für unterschiedliche Hamilton-Operatoren berechnete und aus gemessenen NQCCs bestimmte EFGs für 6.

EFG (au)	CuH	CuLi	CuF	CuCl	CuBr	CuI
Exp. ^a	-0.008 ^b	0.323 ^c	-0.420 ^d	-0.311 ^e	-0.247 ^e	-0.152 ^f
MP2	-0.066	0.289	-0.500	-0.401	-0.324	-0.240
MP2–PCE ^g	-0.013	0.292	-0.414	-0.346	-0.279	-0.203
HF	-0.717	0.163	-1.372	-0.930	-0.771	-0.597
B3LYP	0.437	0.363	0.323	0.277	0.300	0.308
BH&HLYP	-0.038	0.266	-0.456	-0.281	-0.198	-0.111
$d(\text{Cu-X})$ (Å)	1.46263 ^h	2.251 ⁱ	1.74493 ^h	2.051183 ^h	2.17344 ^h	2.338324 ^h

^a Mit dem Literaturwert des NQM (Tabelle A.6) aus der experimentell bestimmten NQCC berechnet.

^b Referenz [672]

^c EFG direkt aus dem PCNQM-Modell [464] basierend auf einer DK-CCSD(T)-Rechnung[489]

^d Referenz [673]

^e Referenz [674]

^f Referenz [675]

^g Mit Korrektur des PCE

^h Referenz [670]

ⁱ auf DK-CCSD(T)-Level optimiert [489]

Tabelle A.10: Kernquadrupolmoment des ⁶³Cu-Kerns aus der Literatur sowie durch die lineare Anpassung der Gerade $NQCC[\text{MHz}] = 234.9647Q[\text{barn}]q_{zz}[\text{au}] + b[\text{MHz}]$ (modifizierte Form der Gleichung 5.8) der mit unterschiedlichen Hamilton-Operatoren berechneten EFG-Werte an die gemessenen NQCCs (siehe Tabelle A.6). Die angegebenen Fehler ergeben sich aus der linearen Anpassung.

	NQM (mb)	b (MHz)
Literatur	-220(15) ^a	–
MP2	-205(3)	-2.9(0.3)
MP2–PCE ^b	-222(9)	-1(1)
HF	-110(18)	11(4)
B3LYP	-572(415)	52(33)
BH&HLYP	-235(19)	-1(1)

^a Referenz [491]

^b Mit Korrektur des PCE

A.7 Details der Multipol-Modells von N_2

Tabelle A.11: Fraktionelle Koordinaten und die Valenzelektronenkonfiguration der Pseudoatome in der Elementarzelle.

Atom	x	y	z	e^- -Konfiguration
N_{2s2p}	0	0	0.091195	$2s^2 2p^3$
N_{1s}	0	0	0.091195	$1s^2$
DUM0	0	0	0	–
DUM0	1	0	0	–

Tabelle A.12: Definition der rechtshändigen Koordinatensysteme.

Atom	x	y
N_{2s2p}	DUM0	DUM1
N_{1s}	DUM0	DUM1

Tabelle A.13: Die folgenden Tabellen enthalten die Multipolparameter für N_2 und wurden mit dem Modul XDGEOM erstellt. [676] Die Werte, für die keine Standard-Abweichung angegeben ist, wurden nicht verfeinert. Die Multipol-Parameter mit $m \neq 0$, die aus Symmetriegründen null sind, werden nicht angegeben.

Modell	Atom	P_v	P_{00}	κ_v	κ'
HC	N_{2s2p}	3.430(3)	1.570(3)	0.9852(4)	1.0456(8)
	N_{1s}	2.00	0.00	1.00	1.00
EHC	N_{2s2p}	3.12(1)	1.87(1)	0.977(1)	1.044(1)
	N_{1s}	2.0053(4)	0.00	1.0091(1)	1.00

Modell	Atom	P_{10}	P_{20}	P_{30}	P_{40}
HC	N_{2s2p}	0.0119(2)	0.2321(3)	0.0399(3)	-0.0109(4)
	N_{1s}	0.00	0.00	0.00	0.00
EHC	N_{2s2p}	-0.0178(2)	0.2312(3)	0.0398(3)	-0.0115(4)
	N_{1s}	0.00342(3)	0.00067(6)	0.00031(7)	0.00142(9)

A.8 Kopplungskonstanten

Tabelle A.14: $J(\text{Si,H})$ -Kopplungskonstante sowie die Beiträge der Ramsey-Terme der diamagnetischen und paramagnetischen Spin-Orbit- (DSO und PSO), der Fermi-Kontakt- (FC) und der Spin-Dipol-Wechselwirkung (SD) in **7**. Die Kopplungskonstanten unter Berücksichtigung aller Ramsey-Terme (in der Zeile gesamt) weichen um weniger als ± 1 Hz von denen im Text diskutierten ab, bei denen nur der FC-Mechanismus berücksichtigt wird. Ebenso werden die Ergebnisse von einer Rechnung mit einem weiteren Programm (DIRAC14) bestätigt.

$J(\text{Si,H})$ (Hz)	7a	7b	7b'	7c	7d
DSO	-1	-1	-1	-1	-1
PSO	1	0	1	1	1
FC+SD ^a	-23	21	24	34	58
gesamt	-24	21	23	34	58
nur FC ^b	-24	21	24	34	58
DIRAC14	-23	–	–	35	58

^a Die Beiträge der FC- und der SD-Wechselwirkung können nicht getrennt werden, wenn beide Mechanismen berücksichtigt werden

^b Nur die Beiträge des FC-Mechanismus werden berücksichtigt. Werte wie in Abschnitt 6.2

Tabelle A.15: $J(\text{Si,H})$ -Kopplungskonstante sowie die Beiträge der Ramsey-Terme der diamagnetischen und paramagnetischen Spin-Orbit- (DSO und PSO), der Fermi-Kontakt- (FC) und der Spin-Dipol-Wechselwirkung (SD) in **8**. Die Kopplungskonstanten unter Berücksichtigung aller Ramsey-Terme (in der Zeile gesamt) weichen um weniger als ± 1 Hz von denen im Text diskutierten ab, bei denen nur der FC-Mechanismus berücksichtigt wird.

$J(\text{Si,H})$ (Hz)	8a	8b	8c	8d
DSO	-1	-1	-1	-1
PSO	1	1	1	1
FC+SD ^a	-65	-37	-47	-59
gesamt	-65	-37	-47	-59
nur FC ^b	-65	-37	-47	-59

^a Die Beiträge der FC- und der SD-Wechselwirkung können nicht getrennt werden, wenn beide Mechanismen berücksichtigt werden

^b Nur die Beiträge des FC-Mechanismus werden berücksichtigt. Werte wie in Abschnitt 6.2

B Übersicht der Verbindungen

- 1 $[\text{Sc}(\text{CH}_3)]^{2+}$
- 2 $[\text{Y}(\text{CH}_3)]^{2+}$
- 3 $[\text{La}(\text{CH}_3)]^{2+}$
- 4 $\text{TM}(\text{C}_2\text{H}_2)$ ($\text{TM} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$)
- 4a $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_2)$
- 4b $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_2)$
- 4c $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_2)$
- 5 ScX ($\text{X} = \text{H}, \text{Li}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)
- 6 CuX ($\text{X} = \text{H}, \text{Li}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)
- 7 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_{3-n}\text{Cl}_n)$ ($n = 0, 1, 2, 3$)
- 7a $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_3)$
- 7a' $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2\text{H})$
- 7b $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_2\text{Cl})$
- 7b' $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPhHCl})$
- 7c $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMeCl}_2)$
- 7d $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$
- 8 $\text{Cp}^\# \text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiMe}_{3-n}\text{Cl}_n)$ ($n = 0, 1, 2, 3$, $\text{Cp}^\# = \text{MeCp}$)
- 8a $\text{Cp}^\# \text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiMe}_3)$
- 8b $\text{Cp}^\# \text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiMe}_2\text{Cl})$
- 8c $\text{Cp}^\# \text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiMeCl}_2)$
- 8d $\text{Cp}^\# \text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiCl}_3)$
- 9 $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_3)_4]$
- 10 $\text{Cr}(\text{CO})_5(\eta^2\text{-H}_2\text{SiPh}_2)$
- 11 $\text{Cp}^\# \text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$ ($\text{Cp}^\# = \text{MeCp}$)
- 12 $(i\text{Pr}_2\text{Im}_2)_2\text{Ni}(\text{HSiMePh}_2)$ ($i\text{Pr}_2\text{Im}_2 = 1,3\text{-Diisopropylimidazolin-2-yliden}$)
- 13 $(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{H})(\text{SiPh}_3)$

C Lebenslauf

Persönliche Daten

Kilian Batke
Geb. am 5.12.1984 in Augsburg

Schulbildung

1991 – 1995 Eichendorff-Grundschule, Augsburg
1995 – 2004 Jakob-Fugger-Gymnasium, Augsburg

Wehrdienst

2004 – 2005 Grundwehrdienst bei der Luftwaffe

Studium

2005 – 2011 Physikstudium an der Universität Augsburg
2010 – 2011 Diplomarbeit bei Prof. W. Scherer
Thema: Die Topologie der Elektronendichte in metallorganischen Seltenerdelement-Komplexen
2011 – 2016 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften; Dissertationsarbeit zum Thema „Die Topologie der Elektronendichte von Übergangsmetallverbindungen bei Subatomarer Auflösung“

Dezember 2016

D Publikationen & Konferenzbeiträge

Publikationen

Teile der vorliegenden Arbeit sind in den folgenden Publikationen veröffentlicht:

- Fischer, A.; Tiana, D.; Scherer, W.; Batke, K.; Eickerling, G.; Svendsen, H.; Bindzus, N.; Iversen, B. B. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13061–13071.
- Batke, K. und Eickerling, G. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 11566–11579.
- Batke, K. und Eickerling, G. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 071101.
- Batke, K. und Eickerling, G. *Phys. Scr.* **2016**, *91*, 043010.
- Scherer, W.; Meixner, P.; Batke, K.; Barquera-Lozada, J. E.; Ruhland, K.; Fischer, A.; Eickerling, G. und Eichele, K. *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11846–11850.
- Scherer, W.; Meixner, P.; Batke, K.; Barquera-Lozada, J. E.; Ruhland, K.; Fischer, A.; Eickerling, G. und Eichele, K. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2016**, *55*, 11673–11677.

Konferenzbeiträge

- Batke, K.; Eickerling, G. The charge density distribution of transition metal compounds at subatomic resolution. European Charge Density Meeting, 15.–20. September 2012, Štrbské Pleso, Slowakei.
- Batke, K.; Eickerling, G. Temperature and resolution dependency of charge density distributions at subatomic resolution. Gordon Research Conference – Electron Distributions & Chemical Bonding, 2.–7. Juni 2013, Les Diablerets, Schweiz.

E Danksagungen

Mein Dank gilt an dieser Stelle allen Personen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt PD Dr. Georg Eickerling, der mich über den gesamten Zeitraum, den ich am Lehrstuhl CPM verbringen durfte, begleitet und gefördert hat. Insbesondere bedanke ich mich für die große Freiheit, die er mir bei der Durchführung unserer Forschung gewährte. Dennoch hatte er immer ein offenes Ohr für meine Fragen und Probleme. Durch unsere zahlreichen Diskussionen sind immer wieder neue Impulse für diese Arbeit entstanden.

Bei Prof. Dr. Ulrich Eckern und PD Dr. Piero Macchi von der Universität Bern bedanke ich mich für die bereitwillige Übernahme der Gutachten.

Bei Prof. Dr. Wolfgang Scherer bedanke ich mich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe sowie die Möglichkeit, die Ausstattung am Lehrstuhl zu nutzen. Durch sein reges Interesse an dem Fortgang meiner Forschung leistete er, sozusagen als „Doktorgroßvater“, einen entscheidenden Anteil am Gelingen dieser Arbeit. Zudem möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit bei unseren gemeinsamen Projekten bedanken.

Ebenfalls will ich mich bei Petra Meixner, Andreas Fischer, Prof. Dr. Klaus Ruhland, Dr. José E. Barquera-Lozada (Universidad Nacional Autónoma de México, früher Universität Augsburg) und Dr. Klaus Eichele (Universität Tübingen) für die gute Zusammenarbeit bei den Studien an Übergangsmetallsilanverbindungen bedanken.

Prof. Dr. Bo B. Iversen (Aarhus Universität) und seinen Mitarbeitern danke ich für die Kooperation bei der Untersuchung von Diamant und α -Silizium.

Bei Dr. Manuel Presnitz und Andreas Fischer bedanke ich mich für die Zusammenarbeit bei der Betreuung der IT-Infrastruktur des Lehrstuhls sowie die vielen Diskussionen über Computer-Themen. Diesen beiden danke ich auch für die problemlose Zusammenarbeit bei der Lehrtätigkeit im Rahmen des physikalischen Fortgeschrittenenpraktikums.

Bei Dr. Ernst-Wilhelm Scheidt und Dr. Christian Gold bedanke ich mich, dass ich ihre röntgenographischen Messungen an den Cer-basierten 1-9-4 Verbindungen für

die Untersuchungen der relativistischen Effekte heranziehen konnte.

Ich bedanke mich außerdem bei allen jetzigen und aktuellen (Post-) Doktoranden, Diplom-, Bachelor- und Masterstudenten für die gute Zusammenarbeit und die hervorragende Arbeitsatmosphäre: Dr. Florian Reiner, Dr. Michael Herzinger, Dr. Christian Gold, Dr. Manuel Presnitz, Dr. Christoph Hauf, Dr. Ludwig Peyker, Dr. José E. Barquera-Lozada, Dr. Andrew Dunbar, Dr. Andreas Brück, Dr. Andreas Obenhuber, Verena Peyker, Petra Meixner, Andreas Fischer, Dominik Schmitz, Christof Haas, Marcel Kalter, Martin Uffinger, Jasmin Reiners, Christoph Kolotzek, Oliver Wybranski, Andreas Peter Schmidt, Max Hödl, Christian Wieser, Nevena Stanić, Georg Bothmann, Marcel Vöst, Lena Reichardt, Maike Funk, Christian Schneider, Andreas Schneider, Michael Aumüller, Peter Groß und Stephan Jantz.

Ein besonderer Dank gilt unserer Sekretärin Ursula Fischer für die zuverlässige und prompte Erledigung aller administrativen Aufgaben.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls CPM für die angenehme Arbeitsatmosphäre, speziell bei den technischen Angestellten Andrea Mohs, Martina Falb, Michaela Rackl, Charlotte Rödde, Oliver Kohler und Willi Tratz.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern Sieglinde und Peter Batke, die mich jederzeit unterstützt und ermutigt haben.

Literaturverzeichnis

- [1] Siehe z.B. [677–679] und die darin enthaltenen Referenzen.
- [2] Schrödinger, E. *Ann. Phys.* **1926**, 384, 489–527.
- [3] Schrödinger, E. *Ann. Phys.* **1926**, 385, 437–490.
- [4] Schrödinger, E. *Ann. Phys.* **1926**, 386, 109–139.
- [5] Schrödinger, E. *Ann. Phys.* **1926**, 384, 734–756.
- [6] Kohn, W. *Rev. Mod. Phys.* **1999**, 71, 1253–1266.
- [7] Dirac, P. A. M. *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **1929**, 123, 714–733.
- [8] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864–871.
- [9] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133–1138.
- [10] Tom Ziegler war von dem Erfolg der DFT so überzeugt, dass er das Akronym als „Das Future Tool“ paraphrasierte. [680]
- [11] Ziegler, T. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 651–667.
- [12] Ziegler, T. *Pure and Appl. Chem.* **1991**, 63, 873–878.
- [13] Darauf wurde z.B. von Erwin Hückel in seinem Ausspruch „Erwin with his psi can do - Calculations quite a few. - But one thing has not been seen: - Just what does psi really mean?“ hingewiesen. Siehe z.B. [681, S. 278].
- [14] Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory (International Series of Monographs on Chemistry)*; Oxford University Press, USA, 1994.
- [15] London, F. Z. *Phys.* **1928**, 46, 455–477.
- [16] Bragg, S. W. H. *Proc. Phys. Soc. London* **1920**, 33, 304–311.

- [17] Auch wenn sich die Interpretation des (222) Reflexes von Bragg als richtig herausgestellt hat, wird davon ausgegangen, dass der beobachtete Effekt in der damaligen Messung größtenteils von der von Renninger beschriebenen Umwegenregung [682] erzeugt wurde. Daher war der (222) Reflex des Diamant immer wieder Gegenstand kontroverser Diskussionen. [67, 99, 683–686]
- [18] Röntgen, W. C. *Ann. Phys.* **1898**, 300, 1–11.
- [19] Röntgen, W. C. *Ann. Phys.* **1898**, 300, 12–17.
- [20] Röntgen, W. C. *Ann. Phys.* **1898**, 300, 18–37.
- [21] Friedrich, W.; Knipping, P.; Laue, M. *Ann. Phys.* **1913**, 346, 971–988.
- [22] Debye, P. *Ann. Phys.* **1915**, 351, 809–823.
- [23] James, R.; Brindley, G. *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.* **1931**, 12, 81–112.
- [24] DeMarco, J.; Weiss, R. *Phys. Lett.* **1965**, 18, 92–93.
- [25] Weiss, R. J.; DeMarco, J. J. *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1223–A1225.
- [26] Weiss, R. J.; DeMarco, J. J. *Rev. Mod. Phys.* **1958**, 30, 59–62.
- [27] Dawson, B. *Acta Cryst.* **1964**, 17, 990–996.
- [28] Dawson, B. *Acta Cryst.* **1964**, 17, 997–1009.
- [29] Dawson, B. *Proc. Roy. Soc. A* **1967**, 298, 255–263.
- [30] Dawson, B. *Proc. Roy. Soc. A* **1967**, 298, 264–288.
- [31] Dawson, B.; Hurley, A. C.; Maslen, V. W. *Proc. Roy. Soc. A* **1967**, 298, 289–306.
- [32] Dawson, B.; Willis, B. T. M. *Proc. Roy. Soc. A* **1967**, 298, 307–315.
- [33] Dawson, B. *Proc. Roy. Soc. A* **1967**, 298, 379–394.
- [34] Dawson, B. *Proc. Roy. Soc. A* **1967**, 298, 395–401.
- [35] Dawson, B.; Sanger, P. L. *Proc. Roy. Soc. A* **1967**, 301, 195–209.
- [36] Kurki-Suonio, K. *Acta Cryst. Sect. A* **1968**, 24, 379–390.
- [37] Hirshfeld, F. L. *Acta Cryst. Sect. B* **1971**, 27, 769–781.

- [38] Stewart, R. F. *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 4882–4889.
- [39] Stewart, R. F. *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 4569–4577.
- [40] Stewart, R. F. *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 205–213.
- [41] Stewart, R. F. *Acta Cryst. Sect. A* **1973**, 29, 602–605.
- [42] Stewart, R. F.; Bentley, J.; Goodman, B. J. *J. Chem. Phys.* **1975**, 63, 3786–3793.
- [43] Stewart, R. F. *Acta Cryst. Sect. A* **1976**, 32, 565–574.
- [44] Stewart, R. F. *Isr. J. Chem.* **1977**, 16, 124–131.
- [45] Stewart, R. F. *Acta Cryst. Sect. A* **1977**, 33, 33–38.
- [46] Amorós, J. L.; Canut-Amorós, M. Z. *Kristallogr.* **1968**, 127, 5–20.
- [47] Coppens, P. *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding (International Union of Crystallography Texts on Crystallography, No 4)*, 1st ed.; Oxford University Press, USA, 1997.
- [48] Coppens, P.; Pautler, D.; Griffin, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1051–1058.
- [49] Coppens, P. *Acta Cryst. Sect. B* **1971**, 27, 1931–1938.
- [50] Jones, D. S.; Pautler, D.; Coppens, P. *Acta Cryst. Sect. A* **1972**, 28, 635–645.
- [51] Matthews, D. A.; Stucky, G. D.; Coppens, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8001–8008.
- [52] Cooper, W. F.; Larsen, F. K.; Coppens, P.; Giese, R. F. *Am. Mineral.* **1973**, 58, 21–31.
- [53] Hansen, N.; Coppens, P. *Acta Cryst. Sect. A* **1978**, 34, 909–921.
- [54] Bader, R. F. W.; Gillespie, R. J.; MacDougall, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7329–7336.
- [55] Koritsanszky, T. S.; Coppens, P. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1583–1628.
- [56] Chérif F. Matta, R. J. B. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*; Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2007.
- [57] Gatti, C., Macchi, P., Eds. *Modern Charge-Density Analysis*; Springer Netherlands, 2012.

- [58] Stalke, D., Ed. *Electron Density and Chemical Bonding I: Experimental Charge Density Studies*; Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [59] Stalke, D., Ed. *Electron Density and Chemical Bonding II: Theoretical Charge Density Studies*; Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [60] Scherer, W.; Sirsch, P.; Shorokhov, D.; Tafipolsky, M.; McGrady, G. S.; Gullo, E. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 6057–6070.
- [61] McGrady, G. S.; Haaland, A.; Verne, H. P.; Volden, H. V.; Downs, A. J.; Shorokhov, D.; Eickerling, G.; Scherer, W. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4921–4934.
- [62] Scherer, W.; Eickerling, G.; Shorokhov, D.; Gullo, E.; McGrady, G. S.; Sirsch, P. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 309–312.
- [63] Scherer, W.; Eickerling, G.; Tafipolsky, M.; McGrady, G. S.; Sirsch, P.; Chatterton, N. P. *Chem. Commun.* **2006**, 2986–2988.
- [64] Reisinger, A.; Trapp, N.; Krossing, I.; Altmannshofer, S.; Herz, V.; Presnitz, M.; Scherer, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8295–8298.
- [65] Reisinger, A.; Trapp, N.; Krossing, I.; Altmannshofer, S.; Herz, V.; Presnitz, M.; Scherer, W. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8445–8449.
- [66] Rohrmoser, B.; Eickerling, G.; Presnitz, M.; Scherer, W.; Eyert, V.; Hoffmann, R.-D.; Rodewald, U. C.; Vogt, C.; Pöttgen, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9356–9365.
- [67] Scherer, W.; Fischer, A.; Eickerling, G. In *The Nature of the Chemical Bond*; Frenking, G., Shaik, S., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014; pp 309–344.
- [68] Eickerling, G.; Hauf, C.; Scheidt, E.-W.; Reichardt, L.; Schneider, C.; Muñoz, A.; Lopez-Moreno, S.; Humberto Romero, A.; Porcher, F.; André, G.; Pöttgen, R.; Scherer, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1985–1995.
- [69] Macchi, P.; Sironi, A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238–239*, 383–412.
- [70] Macchi, P. *Cryst. Rev.* **2013**, *19*, 58–101.
- [71] Coppens, P. *Phys. Scr.* **2013**, *87*, 048104.
- [72] Gatti, C. *Phys. Scr.* **2013**, *87*, 048102.

- [73] Pendás, A. M.; Francisco, E.; Costales, A. *Phys. Scr.* **2013**, 87, 048106.
- [74] Coppens, P. *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6970–6972.
- [75] Coppens, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6810–6811.
- [76] Sidgwick, N. V.; Powell, H. M. *Proc. R. Soc. London A* **1940**, 176, 153–180.
- [77] Gillespie, R. J.; Nyholm, R. S. Q. *Rev. Chem. Soc.* **1957**, 11, 339–380.
- [78] Bader, R. F. W.; MacDougall, P. J.; Lau, C. D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1594–1605.
- [79] Bader, R. F. W.; Essen, H. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 1943–1960.
- [80] Gillespie, R. J. *J. Struct. Chem.* **1998**, 9, 73–76.
- [81] Gillespie, R. J.; Robinson, E. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 495–514.
- [82] Gillespie, R. J.; Robinson, E. A. *Angew. Chem.* **1996**, 108, 539–560.
- [83] Gillespie, R. J.; Hargittai, I. *The VSPER Model of Molecular Geometry*; Allyn and Bacon; Boston, 1991.
- [84] Kaupp, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3534–3565.
- [85] Kaupp, M. *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3642–3677.
- [86] Bytheway, I.; Gillespie, R. J.; Tang, T.-H.; Bader, R. F. W. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2407–2414.
- [87] Herrmann, R.; Tröster, K.; Eickerling, G.; Helbig, C.; Hauf, C.; Miller, R.; Mayr, F.; von Nidda, H.-A. K.; Scheidt, E.-W.; Scherer, W. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 4779–4788.
- [88] Barquera-Lozada, J. E.; Obenhuber, A.; Hauf, C.; Scherer, W. *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 4304–4315.
- [89] Scherer, W.; Wolstenholme, D. J.; Herz, V.; Eickerling, G.; Brück, A.; Benn-dorf, P.; Roesky, P. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2242–2246.
- [90] Scherer, W.; Wolstenholme, D. J.; Herz, V.; Eickerling, G.; Brück, A.; Benn-dorf, P.; Roesky, P. W. *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2291–2295.
- [91] Scherer, W.; Herz, V.; Brück, A.; Hauf, C.; Reiner, F.; Altmannshofer, S.; Leusser, D.; Stalke, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2845–2849.

- [92] Scherer, W.; Herz, V.; Brück, A.; Hauf, C.; Reiner, F.; Altmannshofer, S.; Leusser, D.; Stalke, D. *Angewandte Chemie* **2011**, *123*, 2897–2902.
- [93] Eickerling, G. Über die Natur ligandeninduzierter Ladungskonzentrationen in Molekül- und Festkörperverbindungen. Ph.D. thesis, Universität Augsburg, 2006.
- [94] Bader, R. F. W.; Johnson, S.; Tang, T.-H.; Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15398–15415.
- [95] Farrugia, L. J.; Evans, C. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8834–8848.
- [96] Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 900–912.
- [97] Schrödinger, E. *Ann. Phys.* **1925**, *382*, 43–70.
- [98] Bentley, J.; Stewart, R. F. *Acta Cryst. Sect. A* **1974**, *30*, 60–67.
- [99] Fischer, A.; Tiana, D.; Scherer, W.; Batke, K.; Eickerling, G.; Svendsen, H.; Bindzus, N.; Iversen, B. B. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13061–13071.
- [100] Bindzus, N.; Straasö, T.; Wahlberg, N.; Becker, J.; Bjerg, L.; Lock, N.; Dippel, A.-C.; Iversen, B. B. *Acta Cryst. Sect. A* **2014**, *70*, 39–48.
- [101] Wahlberg, N.; Bindzus, N.; Bjerg, L.; Becker, J.; Christensen, S.; Dippel, A.-C.; Jørgensen, M. R. V.; Iversen, B. B. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 6164–6173.
- [102] Wahlberg, N.; Bindzus, N.; Bjerg, L.; Becker, J.; Dippel, A.-C.; Iversen, B. B. *Acta Cryst. Sect. A* **2016**, *72*, 28–35.
- [103] Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403.
- [104] Kohout, M.; Pernal, K.; Wagner, F. R.; Grin, Y. *Theor. Chem. Acc.* **2004**, *112*, 453–459.
- [105] Zimmermann, M.; Anwander, R. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6194–6259.
- [106] Iversen, B. B.; Larsen, F. K.; Pinkerton, A. A.; Martin, A.; Darovsky, A.; Reynolds, P. A. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4559–4566.
- [107] Lippmann, T.; Blaha, P.; Andersen, N. H.; Poulsen, H. F.; Wolf, T.; Schneider, J. R.; Schwarz, K.-H. *Acta Cryst. Sect. A* **2003**, *59*, 437–451.
- [108] Claiser, N.; Souhassou, M.; Lecomte, C. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 1927–1933.

- [109] Zhurov, V. V.; Zhurova, E. A.; Stash, A. I.; Pinkerton, A. A. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13016–13023.
- [110] Bragg, W. H.; Bragg, W. L. *Proc. R. Soc. London A* **1913**, *88*, 428–438.
- [111] Brill, R.; Grimm, H. G.; Hermann, C.; Peters, C. *Ann. Phys.* **1939**, *426*, 393–445.
- [112] Debye, P. *Ann. Phys.* **1913**, *348*, 49–92.
- [113] Eickerling, G.; Mastalerz, R.; Herz, V.; Scherer, W.; Himmel, H.-J.; Reiher, M. *J. Chem. Theor. Comput.* **2007**, *3*, 2182–2197.
- [114] Siehe z.B. [261, 428]. In anderen naturwissenschaftlichen Disziplinen konnte eine Messung der relativistischen Effekte z.B. im Rahmen des Hafele-Keating-Experiments [687] bereits durchgeführt werden.
- [115] Kaufmann, E. N.; Vianden, R. *J. Rev. Mod. Phys.* **1979**, *51*, 161–214.
- [116] Juan, C.; Gutowsky, H. S. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 2198–2208.
- [117] Pople, J.; Jr., J. M.; Ostlund, N. *Chem. Phys. Lett.* **1967**, *1*, 465–466.
- [118] Kunz, R. W. *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2054–2070.
- [119] Scherer, W.; Meixner, P.; Barquera-Lozada, J. E.; Hauf, C.; Obenhuber, A.; Brück, A.; Wolstenholme, D. J.; Ruhland, K.; Leusser, D.; Stalke, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6092–6096.
- [120] Scherer, W.; Meixner, P.; Barquera-Lozada, J. E.; Hauf, C.; Obenhuber, A.; Brück, A.; Wolstenholme, D. J.; Ruhland, K.; Leusser, D.; Stalke, D. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6208–6212.
- [121] Hauf, C.; Barquera-Lozada, J. E.; Meixner, P.; Eickerling, G.; Altmannshofer, S.; Stalke, D.; Zell, T.; Schmidt, D.; Radius, U.; Scherer, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1996–2004.
- [122] Ignatov, S. K.; Rees, N. H.; Tyrrell, B. R.; Dubberley, S. R.; Razuvaev, A. G.; Mountford, P.; Nikonov, G. I. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4991–4999.
- [123] Meixner, P. Strukturelle und spektroskopische Untersuchungen zur Silizium-Wasserstoff-Bindungsaktivierung in Übergangsmetall-Silan-Komplexen. Ph.D. thesis, Universität Augsburg, 2017.

- [124] Schubert, U.; Ackermann, K.; Kraft, G. *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38, 1488–1492.
- [125] Schubert, U. In η^2 *Coordination of Si–H σ Bonds to Transition Metals*; Stone, F., West, R., Eds.; Advances in Organometallic Chemistry; Academic Press, 1990; Vol. 30; pp 151–187.
- [126] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*; Dover Publications, Inc.: Mineola, New York, 1996.
- [127] Gatti, C.; Macchi, P. In *Modern Charge-Density Analysis*; Gatti, C., Macchi, P., Eds.; Springer Netherlands, 2012; pp 1–78.
- [128] Für eine Übersicht über verschiedene Definitionen eines Atoms im Molekül siehe z. B. [165] oder die Referenzen in Abschnitt 2.2.2.
- [129] Goldstein, H.; Charles P. Poole, J.; Safko, J. L. *Klassische Mechanik*, 3rd ed.; Wiley-VCH, 2006.
- [130] Löwdin, P.-O. *Phys. Rev.* **1955**, 97, 1474–1489.
- [131] Bader, R. F. W.; Preston, H. J. T. *Int. J. Quant. Chem.* **1969**, 3, 327–347.
- [132] Als Grundlage dient hierfür die Formulierung der Hartree-Fock-Theorie [581, 582] auf Basis einer Dichtematrixschreibweise aus dem Jahr 1955. [130, 688, 689]
- [133] Für eine Übersicht der atomaren Eigenschaften siehe [142].
- [134] Bader, R. F. W.; Matta, C. F. *Int. J. Quant. Chem.* **2001**, 85, 592–607.
- [135] Laidig, K. E. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 185, 483–489.
- [136] Bader, R. F. W.; ; Bayles, D. J. *Phys. Chem. A* **2000**, 104, 5579–5589.
- [137] Prinzipiell können auch sogenannte *Non-nuclear attractors* (NNA) in der Elektronendichteverteilung auftreten. Erst 1993 konnte gezeigt werden, dass es sich dabei nicht um ein Artefakt der verwendeten Näherungen bei der Bestimmung der Wellenfunktion handeln muss. [690] Im Jahr 2011 wurde die Existenz solcher NNA experimentell bestätigt. [691]
- [138] Diese Aussage ist nur bei der Verwendung von GTO-Basisätzen gültig, bei denen der Gradient an der Atomposition verschwindet. Wenn STO-Basisätze eingesetzt werden, ist der Gradient an der Atomposition nicht de-

- finiert, aber der NA fällt als Endpunkt der Gradientenpfade beinahe exakt mit der Atomposition zusammen. [143]
- [139] Runtz, G. R.; Bader, R. F. W.; Messer, R. R. *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 3040–3045.
- [140] Übersetzung des Autors von „[...] presence of a bond path provides an universal indicator of bonding between the atoms so connected.“ [692]
- [141] Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10391–10396.
- [142] Matta, C. F.; Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 6365–6371.
- [143] Popelier, P. *Atoms in molecules - An introduction*; Pearson Education, Essex, 2000.
- [144] Macchi, P.; Proserpio, D. M.; Sironi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1447–1455.
- [145] Bader, R. F. W.; Beddall, P. M. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 3320–3329.
- [146] Srebrenik, S.; Bader, R. F. W. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 3945–3961.
- [147] Cassam-Chenaï, P.; Jayatilaka, D. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 213–218.
- [148] Cassam-Chenaï, P. *J. Math. Chem.* **2002**, *31*, 145–153.
- [149] Cassam-Chenaï, P.; Jayatilaka, D. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 383–384.
- [150] Site, L. D. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 378–380.
- [151] Kryachko, E. S. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 375–377.
- [152] Mohallem, J. R. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 372–374.
- [153] Bader, R. F. W. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 276–283.
- [154] Bader, R. F. W. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 381–382.
- [155] Anderson, J. S. M.; Ayers, P. W.; Hernandez, J. I. R. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 8884–8895.
- [156] Dirac, P. A. M. *Proc. Roy. Soc. A* **1928**, *117*, 610–624.
- [157] Dirac, P. A. M. *Proc. Roy. Soc. A* **1928**, *118*, 351–361.
- [158] Chang, C.; Pelissier, M.; Durand, P. *Phys. Scr.* **1986**, *34*, 394.

- [159] van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597–4610.
- [160] van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783–9792.
- [161] van Lenthe, E.; van Leeuwen, R.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *Int. J. Quant. Chem.* **1996**, *57*, 281–293.
- [162] Anderson, J. S. M.; Ayers, P. W. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13001–13006.
- [163] Cioslowski, J.; Karwowski, J. In *Fundamentals of Molecular Similarity*; Carbó-Dorca, R., Gironés, X., Mezey, P. G., Eds.; Mathematical and Computational Chemistry; Springer US, 2001; pp 101–112.
- [164] Maxwell, J. C. *A Treatise on Electricity and Magnetism*; Oxford : Clarendon Press: Oxford, U.K., 1873.
- [165] Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Ltd, England, 2004.
- [166] Gasteiger, J.; Marsili, M. *Tetrahedron* **1980**, *36*, 3219–3228.
- [167] Cho, K.-H.; Kang, Y. K.; No, K. T.; Scheraga, H. A. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3624–3634.
- [168] Rappe, A. K.; Goddard, W. A. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3358–3363.
- [169] Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833–1840.
- [170] Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1841–1846.
- [171] Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 2338–2342.
- [172] Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 2343–2346.
- [173] Löwdin, P.-O. In *On the Nonorthogonality Problem*; Löwdin, P.-O., Ed.; Advances in Quantum Chemistry; Academic Press, 1970; Vol. 5; pp 185–199.
- [174] Cusachs, L.; Politzer, P. *Chem. Phys. Lett.* **1968**, *1*, 529–531.
- [175] Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
- [176] Cioslowski, J. *J. Am. Chem. Soc* **1989**, *111*, 8333–8336.

- [177] Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 361–373.
- [178] Bayly, C. I.; Cieplak, P.; Cornell, W.; Kollman, P. A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10269–10280.
- [179] Williams, D. E. *J. Comput. Chem.* **1988**, *9*, 745–763.
- [180] Manz, T. A.; Sholl, D. S. *J. Chem. Theor. Comput.* **2010**, *6*, 2455–2468.
- [181] Voronoi, G. *J. Reine Angew. Math.* **1908**, *1908*, 97–102.
- [182] Fonseca Guerra, C.; Handgraaf, J.-W.; Baerends, E. J.; Bickelhaupt, F. M. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 189–210.
- [183] Swart, M.; van Duijnen, P. T.; Snijders, J. G. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 79–88.
- [184] Storer, J.; Giesen, D.; Cramer, C.; Truhlar, D. *J. Comput.-Aided Mol. Des.* **1995**, *9*, 87–110.
- [185] Li, J.; Zhu, T.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1820–1831.
- [186] Li, J.; Xing, J.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 885–892.
- [187] Winget, P.; Thompson, J. D.; Xidos, J. D.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10707–10717.
- [188] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2547–2553.
- [189] Bragg, W. L. *Philos. Mag. Ser. 6* **1920**, *40*, 169–189.
- [190] Slater, J. C. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3199–3204.
- [191] Mayer, I.; Salvador, P. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *383*, 368–375.
- [192] Salvador, P.; Ramos-Cordoba, E. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 071103.
- [193] Matito, E.; Sola, M.; Salvador, P.; Duran, M. *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 325–345.
- [194] Francisco, E.; Pendás, A. M.; Blanco, M. A. *J. Chem. Theor. Comput.* **2006**, *2*, 90–102.
- [195] Heyndrickx, W.; Salvador, P.; Bultinck, P.; Sola, M.; Matito, E. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 386–395.

- [196] Hirshfeld, F. L. *Theor. Chem. Acc.* **1977**, *44*, 129–138.
- [197] Hirshfeld stellt sich die Atome als Anteilseigner (*Stockholder*) der Gesamtelektronendichte vor, deren Anteil an der Gesamtelektronendichte bzw. dem Unternehmen bei der Änderung der Elektronendichte durch die Wechselwirkung zwischen den Atomen bzw. Kursschwankungen an der Börse unverändert bleibt. [196]
- [198] McKinnon, J. J.; Mitchell, A. S.; Spackman, M. A. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2136–2141.
- [199] Spackman, M. A.; McKinnon, J. J. *Cryst. Eng. Comm.* **2002**, *4*, 378–392.
- [200] Pendás, A. M.; Luaña, V.; Pueyo, L.; Francisco, E.; Mori-Sánchez, P. *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 1017–1023.
- [201] McKinnon, J. J.; Spackman, M. A.; Mitchell, A. S. *Acta Cryst. Sect. B* **2004**, *60*, 627–668.
- [202] Hübschle, C. B.; Luger, P. J. *Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 901–904.
- [203] Spackman, M. A.; McKinnon, J. J.; Jayatilaka, D. *Cryst. Eng. Comm.* **2008**, *10*, 377–388.
- [204] Spackman, M. A.; Jayatilaka, D. *Cryst. Eng. Comm.* **2009**, *11*, 19–32.
- [205] Steinmann, S. N.; Corminboeuf, C. J. *Chem. Theor. Comput.* **2011**, *7*, 3567–3577.
- [206] Parr, R. G.; Ayers, P. W.; Nalewajski, R. F. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3957–3959.
- [207] Bultinck, P.; Alsenoy, C. V.; Ayers, P. W.; Carbo-Dorca, R. J. *Chem. Phys.* **2007**, *126*, 144111.
- [208] Bultinck, P.; Ayers, P. W.; Fias, S.; Tiels, K.; Alsenoy, C. V. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *444*, 205–208.
- [209] Vanpoucke, D. E. P.; Bultinck, P.; Van Driessche, I. J. *Comput. Chem.* **2013**, *34*, 405–417.
- [210] Verstraelen, T.; Sukhomlinov, S. V.; Speybroeck, V. V.; Waroquier, M.; Smirnov, K. S. J. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 490–504.

- [211] Manz, T. A.; Sholl, D. S. *J. Chem. Theor. Comput.* **2012**, *8*, 2844–2867.
- [212] Vanduyfhuys, L.; Verstraelen, T.; Vandichel, M.; Waroquier, M.; Speybroeck, V. V. *J. Chem. Theor. Comput.* **2012**, *8*, 3217–3231.
- [213] Verstraelen, T.; Ayers, P. W.; Van Speybroeck, V.; Waroquier, M. *J. Chem. Theor. Comput.* **2013**, *9*, 2221–2225.
- [214] Fukui, K.; Yonezawa, T.; Shingu, H. *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 722–725.
- [215] Parr, R. G.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4049–4050.
- [216] Lillestolen, T. C.; Wheatley, R. J. *Chem. Commun.* **2008**, 5909–5911.
- [217] Lillestolen, T. C.; Wheatley, R. J. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 144101.
- [218] Für weitere Informationen über die Historie dieses Reflexes siehe [67] und die darin enthaltenen Referenzen.
- [219] Die Publikation über das Programmpaket Shelx [693], die für das Lösen und Verfeinern eines IAM verwendet werden kann, ist Ende 2014 die meist zitierte Veröffentlichung der letzten zwei Jahrzehnte. [694]
- [220] Cochran, W. *Acta Cryst.* **1956**, *9*, 924–928.
- [221] Tomiie, Y. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1958**, *13*, 1030–1037.
- [222] Dachs, H.; Chieux, P. *Neutron Diffraction; Topics in Current Physics*; Springer Berlin, 1978; p 376.
- [223] Jayatilaka, D.; Dittrich, B. *Acta Cryst. Sect. A* **2008**, *64*, 383–393.
- [224] Capelli, S. C.; Bürgi, H.-B.; Dittrich, B.; Grabowsky, S.; Jayatilaka, D. *IUCrJ* **2014**, *1*, 361–379.
- [225] Woińska, M.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A.; Edwards, A. J.; Dominiak, P. M.; Woźniak, K.; Nishibori, E.; Sugimoto, K.; Grabowsky, S. *Acta Cryst. Sect. A* **2014**, *70*, 483–498.
- [226] Orben, C. M.; Dittrich, B. *Acta Cryst. Sect. C* **2014**, *70*, 580–583.
- [227] Jayatilaka, D.; Grimwood, D. In *Computational Science – ICCS 2003*; Sloot, P., Abramson, D., Bogdanov, A., Gorbachev, Y., Dongarra, J., Zomaya, A., Eds.; Lecture Notes in Computer Science; Springer Berlin / Heidelberg, 2003; Vol. 2660; pp 142–151.

- [228] Dittrich, B.; Koritsanszky, T.; Luger, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2718–2721.
- [229] Dittrich, B.; Hübschle, C. B.; Pröpper, K.; Dietrich, F.; Stolper, T.; Holstein, J. J. *Acta Cryst. Sect. B* **2013**, 69, 91–104.
- [230] Dittrich, B.; Hübschle, C. B.; Messerschmidt, M.; Kalinowski, R.; Girnt, D.; Luger, P. *Acta Cryst. Sect. A* **2005**, 61, 314–320.
- [231] Lübben, J.; Volkmann, C.; Grabowsky, S.; Edwards, A.; Morgenroth, W.; Fabbiani, F. P. A.; Sheldrick, G. M.; Dittrich, B. *Acta Cryst. Sect. A* **2014**, 70, 309–316.
- [232] An dieser Stelle sei erwähnt, dass in der Literatur auch die Maximierung der Shannon-Entropie im Rahmen der *Maximum entropy*-Methode (MEM) [311, 695–700] oder die *X-ray constraint wavefunction* [227, 304, 662–667] vorgeschlagen wurde, um die Elektronendichteverteilung aus den Strukturfaktoren zu extrahieren. Bei letzterem Ansatz dient eine quantenchemische Rechnung als Grundlage zur Bestimmung der Strukturfsktoren der betrachteten Verbindung, die mit den gemessenen übereinstimmen müssen. Eine ähnliche Philosophie steckt aber auch in der Idee der Verfeinerung einer Dichtematrix, [701–703] der Besetzungszahlen von Molekülorbitalen [306, 704–707] oder von Atomorbitalen (XAO) in der Symmetrie des jeweiligen Kristallfeldes. [306, 704, 708, 709] Die XAO-Methode wurde in der Literatur für die Bestimmung der temperaturabhängigen Besetzung der *f*-Orbitale des Systems CeB₆ eingesetzt.[430, 710–713]
- [233] Dittrich, B.; Hübschle, C. B.; Holstein, J. J.; Fabbiani, F. P. A. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 1110–1121.
- [234] Griffin, J. F.; Coppens, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3496–3505.
- [235] Coppens, P.; Guru Row, T. N.; Leung, P.; Stevens, E. D.; Becker, P. J.; Yang, Y. W. *Acta Cryst. Sect. A* **1979**, 35, 63–72.
- [236] Volkov, P., A.; Macchi bankfile with atomic ADF-calculations with PBE functional and QZ4P-basisset.
- [237] Volkov, A.; Macchi, P.; Farrugia, L. J.; Gatti, C.; Mallinson, P.; Richter, T.; Koritsanszky, T. XD2006 - A computer program for multipole refinement, to-

- polological analysis of charge densities and evaluation of intermolecular interaction energies from experimental or theoretical structure factors. 2006.
- [238] Van Lenthe, E.; Baerends, E. J. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1142–1156.
- [239] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1930**, *36*, 57–64.
- [240] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1932**, *42*, 33–43.
- [241] Siehe z.B. S. 57ff in [47].
- [242] Epstein, J.; Stewart, R. F. *Acta Cryst. Sect. A* **1979**, *35*, 476–481.
- [243] Stewart, R. F. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 1664–1668.
- [244] Clementi, E.; Roetti, C. *At. Data Nucl. Data Tables* **1974**, *14*, 177–478.
- [245] Clementi, E.; Raimondi, D. L. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2686–2689.
- [246] Fux, S.; Reiher, M. *Structure & Bonding*; Springer Berlin / Heidelberg, 2010; pp 99–142.
- [247] Volkov, A.; Abramov, Y.; Coppens, P.; Gatti, C. *Acta Cryst. Sect. A* **2000**, *56*, 332–339.
- [248] Tognetti, V.; Joubert, L. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 5505–5515.
- [249] Boyd, R. J.; Wang, L.-C. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 367–375.
- [250] Gatti, C.; MacDougall, P. J.; Bader, R. F. W. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 3792–3804.
- [251] Laidig, K. E. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *225*, 285–292.
- [252] Matta, C. F. *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 1297–1311.
- [253] Volkov, A.; Koritsanszky, T.; Chodkiewicz, M.; King, H. F. *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 1379–1391.
- [254] Popelier, P. L. A.; Burke, J.; Malcolm, N. O. *J. Int. J. Quant. Chem.* **2003**, *92*, 326–336.
- [255] Eickerling, G.; Reiher, M. *J. Chem. Theor. Comput.* **2008**, *4*, 286–296.
- [256] Sablon, N.; Mastalerz, R.; De Proft, F.; Geerlings, P.; Reiher, M. *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *127*, 195–202.

- [257] Hudak, M.; Jayatilaka, D.; Perasino, L.; Biskupic, S.; Kozisek, J.; Bucinsky, L. *Acta Cryst. Sect. A* **2010**, *66*, 78–92.
- [258] Bučinský, L.; Biskupič, S.; Jayatilaka, D. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 174125.
- [259] Vogt, C.; Hoffmann, R.-D.; Rodewald, U. C.; Eickerling, G.; Presnitz, M.; Eyert, V.; Scherer, W.; Pöttgen, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6436–6451.
- [260] Stojanović, L. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 8624–8633.
- [261] Autschbach, J. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 150902.
- [262] Für eine Diskussion der Fehlerquellen im Rahmen der Diffraktion von Röntgenstrahlung siehe z.B. [714–717] und die darin enthaltenen Referenzen.
- [263] Stevens, E. D.; Coppens, P. *Acta Cryst. Sect. A* **1976**, *32*, 915–917.
- [264] Coppens, P.; Volkov, A. *Acta Cryst. Sect. A* **2004**, *60*, 357–364.
- [265] Koritsanszky, T.; Volkov, A.; Chodkiewicz, M. *New Directions in Pseudoatom-Based X-Ray Charge Density Analysis*; 2010; pp 1–25.
- [266] Koritsanszky, T.; Volkov, A. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *385*, 431–434.
- [267] Friedel, G. *Comptes Rendus Acad. Sci. Paris* **1913**, *157*, 1533–1536.
- [268] Frisch, M. J. et al. Gaussian 09 Revision C.01. 2009.
- [269] Neese, F. *WIREs: Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [270] Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347–1363.
- [271] Gordon, M. S.; Schmidt, M. W. In *Theory and Applications of Computational Chemistry*; Dykstra, C. E., Frenking, G., Kim, K. S., Scuseria, G. E., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2005; pp 1167–1189.
- [272] ADF2014, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>, 2014.
- [273] te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Guerra, C. F.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967.

- [274] Fonseca Guerra, C.; Snijders, J. G.; te Velde, G.; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, 99, 391–403.
- [275] Savin, A. *Int. J. Quant. Chem.* **1988**, 34, 59–69.
- [276] Stratmann, R.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 257, 213–223.
- [277] Lebedev, V. *USSR Comput. Math. Math. Phys.* **1975**, 15, 44–51.
- [278] Lebedev, V. *USSR Comput. Math. Math. Phys.* **1976**, 16, 10–24.
- [279] Lebedev, V. I.; Skorokhodov, A. L. *Russian Acad. Sci. Dokl. Math* **1992**, 45, 587–592.
- [280] Lebedev, V. I. *Russian Acad. Sci. Dokl. Math.* **1995**, 50, 283–286.
- [281] Lebedev, V. I.; Laikov, D. N. *Dokl. Math.* **1999**, 59, 477–548.
- [282] Murray, C. W.; Handy, N. C.; Laming, G. J. *Mol. Phys.* **1993**, 78, 997–1014.
- [283] Gaunt, J. A. *Philos. Trans. Roy. Soc.* **1929**, 228, 151–196.
- [284] Dabei wurde der Normierungsfaktor der Kugelflächenfunktionen mit $l > 0$ so gewählt, dass deren Betragsquadrat normiert ist. Für eine Multipolentwicklung der Elektronendichte sollte aber deren Betrag normiert sein und die entsprechenden Normierungsfaktoren können aus [718] entnommen werden.
- [285] Mura, M. E.; Knowles, P. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 9848–9858.
- [286] Gauß, C. F. *Comm. Soc. Sci. Göttingen Math.* **1815**, 3, 29–76.
- [287] Pérez-Jordá, J.; San-Fabián, E.; Moscardó, F. *Comput. Phys. Commun.* **1992**, 70, 271–284.
- [288] Treutler, O.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346–354.
- [289] Laut Weisstein, Eric W. "Legendre Polynomial." From MathWorld—A Wolfram Web Resource.
<http://mathworld.wolfram.com/LegendrePolynomial.html> publiziert in [608].

- [290] http://wiki.chem.vu.nl/dirac/index.php/Dirac_Program, DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC11 (2011), written by R. Bast, H. J. Aa. Jensen, T. Saue, and L. Visscher, with contributions from V. Bakken, K. G. Dyall, S. Dubillard, U. Ekström, E. Eliav, T. Enevoldsen, T. Fleig, O. Fossgaard, A. S. P. Gomes, T. Helgaker, J. K. Lærdahl, J. Henriksson, M. Iliaš, Ch. R. Jacob, S. Knecht, C. V. Larsen, H. S. Nataraj, P. Norman, G. Olejniczak, J. Olsen, J. K. Pedersen, M. Pernpointner, K. Ruud, P. Sałek, B. Schimmelpfennig, J. Sikkema, A. J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, and S. Yamamoto (see <http://dirac.chem.vu.nl>).
- [291] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Technische Universität Wien, Wien, Austria, 2001.
- [292] Laut [719] wurde die Lagrange-Interpolation ursprünglich 1779 von Waring [720] publiziert. Neben der namensgebenden Publikation von Lagrange 1785 existiert noch eine Version von Euler aus dem Jahr 1783, allerdings werden für diese beiden Publikationen keine Referenzen in [719] in angegeben.
- [293] Michael, J. R.; Koritsanszky, T. *Acta Cryst. Sect. A* **2015**, *71*, 225–234.
- [294] Higgs, P. W. *Acta Cryst.* **1953**, *6*, 232–241.
- [295] Waller, I. *Z. Phys.* **1923**, *17*, 398–408.
- [296] Born, M. *Rep. Prog. Phys* **1942**, *9*, 294–333.
- [297] Chandler, G. S.; Phillips, R. A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1986**, *82*, 573–592.
- [298] Azavant, P.; Lichanot, A.; Rerat, M.; Chaillet, M. *Theor. Chem. Acc.* **1994**, *89*, 213–226.
- [299] Azavant, P.; Lichanot, A.; Rerat, M.; Pisani, C. *Int. J. Quant. Chem.* **1996**, *58*, 419–429.
- [300] Lichanot, A.; Azavant, P.; Pietsch, U. *Acta Cryst. Sect. B* **1996**, *52*, 586–595.
- [301] Spackman, M. A.; Byrom, P. G. *Acta Cryst. Sect. B* **1996**, *52*, 1023–1035.
- [302] Ayma, D.; Rérat, M.; Orlando, R.; Lichanot, A. *Acta Cryst. Sect. A* **1998**, *54*, 1019–1027.

- [303] Pere, J.; Gelizé-Duvignau, M.; Lichanot, A. *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, *11*, 5827.
- [304] Jayatilaka, D.; Grimwood, D. J. *Acta Cryst. Sect. A* **2001**, *57*, 76–86.
- [305] Coppens, P.; Willoughby, T. V.; Csonka, L. N. *Acta Cryst. Sect. A* **1971**, *27*, 248–256.
- [306] Tanaka, K. *Acta Cryst. Sect. A* **1988**, *44*, 1002–1008.
- [307] Stewart, R. F. *Acta Cryst. Sect. A* **1968**, *24*, 497–505.
- [308] Ruysink, A. F. J.; Vos, A. *Acta Cryst. Sect. A* **1974**, *30*, 497–502.
- [309] Scheringer, C.; Reitz, H. *Acta Cryst. Sect. A* **1976**, *32*, 271–273.
- [310] Lu, Z. W.; Zunger, A.; Deutsch, M. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 9385–9410.
- [311] de Vries, R. Y.; Briels, W. J.; Feil, D. *Acta Cryst. Sect. A* **1994**, *50*, 383–391.
- [312] Bruning, H.; Feil, D. *Acta Cryst. Sect. A* **1992**, *48*, 865–872.
- [313] Krijn, M. P. C. M.; Graafsma, H.; Feil, D. *Acta Cryst. Sect. B* **1988**, *44*, 609–616.
- [314] Velders, G. J. M.; Feil, D. *Acta Cryst. Sect. B* **1989**, *45*, 359–364.
- [315] Poorthuis, G.; Feil, D. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1994**, *314*, 155 – 167.
- [316] van Reeuwijk, S. J.; van Beek, K. G.; Feil, D. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10901–10912.
- [317] Dovesi, R.; Orlando, R.; Erba, A.; Zicovich-Wilson, C. M.; Civalleri, B.; Cassassa, S.; Maschio, L.; Ferrabone, M.; De La Pierre, M.; D’Arco, P.; Noël, Y.; Causà, M.; Rérat, M.; Kirtman, B. *Int. J. Quant. Chem.* **2014**, *114*, 1287–1317.
- [318] Dovesi, R.; Saunders, V. R.; Roetti, C.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Pascale, F.; Civalleri, B.; Doll, K.; Harrison, N. M.; Bush, I. J.; D’Arco, M.; P. Llunell; M., C.; Noël, Y. CRYSTAL14 User’s Manual (University of Torino, Torino, 2014).
- [319] Erba, A.; Ferrabone, M.; Orlando, R.; Dovesi, R. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 346–354.
- [320] Stevens, E. D.; Rys, J.; Coppens, P. *Acta Cryst. Sect. A* **1977**, *33*, 333–338.

- [321] Hermansson, K. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 99, 295–300.
- [322] Diese U_{iso} Werte wurden durch die Mittelung der U_{iso} von neun bei 173 K gemessenen und in der CCDC-Datenbank [404] deponierten Strukturmodellen mit einer Sc-Methyl-Bindung (CCDC RefCode: EXADAI[601], EXADEM [601], HIMDOX [602], IXURIC [603], PIXGUZ [604], PIXHAG [604], QEYXUO [602], UHIXIS [605], UHIXOY [605]) bestimmt. Bei Rechnungen mit periodischen Randbedingungen können die Auslenkungsfaktoren nicht nur aus dem Experiment entnommen werden, sondern auch im Rahmen von „first principle“-Rechnungen der Phononendispersion bestimmt werden. Die Rechnungen können in CRYSTAL direkt [319] und für weitere Programme z.B. über das Interface zu Phonopy [721] durchgeführt werden. Diese Methode wurde zum Beispiel in [319, 722–725] angewandt. Für molekulare Rechnungen ist eine Berechnung der ADPs prinzipiell auch möglich, aber die berechneten Frequenzen sind in der Regel größer als die im Kristall experimentell bestimmten. [726]
- [323] Obwohl es keinen formalen Beweis gibt, dass es sich bei der Elektronendichteverteilung um eine monoton fallende Funktion handelt, [727] so deuten zahlreiche theoretische Studien darauf hin, dass $\rho(r)$ für jeden beliebigen Abstand r eine monoton fallende Funktion ist. [728–735] Darüber hinaus sagt die *cusp*-Bedingung von Kato aus, dass die Elektronendichte nahe der Atomposition monoton fällt. [736] Ein weiterer Beweis für diese Tatsache wurde ebenfalls im Limes $r \rightarrow \infty$ erbracht. [737]
- [324] Neben denen in Abschnitt 2.5 betrachteten Funktionen wurden z. B. noch der Logarithmus der Elektronendichte [738, 739] sowie dessen Ableitung $|\nabla\rho|/\rho$, [333, 738, 740, 741] die man auch als lokaler Wellenvektor interpretieren kann, das Maß der Inhomogenität der Elektronendichteverteilung [742], der reduzierte Gradient der Elektronendichteverteilung (RDD) [743, 744], der *Single Exponential Decay Detector* (SEDD) [745–747], der elektronische Stresstensor [748–750] oder das mittlere elektrostatische Potential $V(\mathbf{r})/\rho(\mathbf{r})$ [751] zur Identifikation subatomarer Strukturen bzw. atomarer Schalen vorgeschlagen.
- [325] Siehe z.B. [752].
- [326] Bartell, L. S.; Brockway, L. O. *Phys. Rev.* **1953**, 90, 833–838.
- [327] Waber, J. T.; Cromer, D. T. *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 4116–4123.

- [328] Boyd, R. J. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **1976**, 9, L69.
- [329] Sen, K.; Slamet, M.; Sahni, V. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 205, 313–316.
- [330] Margenau, H.; Murphy, G. M. *The Mathematics of Physics and Chemistry*, Vol. 1, 2nd ed.; D. van Nostrand: Princeton, 1956.
- [331] Sagar, R. P.; Ku, A. C. T.; Smith, V. H., Jr.; Simas, A. M. *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 4367–4374.
- [332] Shi, Z.; Boyd, R. J. *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 4375–4377.
- [333] Kohout, M.; Savin, A.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 1928–1942.
- [334] Hunter, G. *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, 29, 197–204.
- [335] Hunter, G. *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 1008–1013.
- [336] Liu, S. *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 244103.
- [337] Sagar, R. P.; Ku, A. C. T.; Smith, V. H.; Simas, A. M. *Can. J. Chem.* **1988**, 66, 1005–1012.
- [338] Kohout, M. *Int. J. Quantum Chem.* **2001**, 83, 324–331.
- [339] Tsirelson, V. G.; Stash, A. I.; Liu, S. *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 114110.
- [340] Tsirelson, V.; Stash, A. *Acta Cryst. Sect. A* **2004**, 60, 418–426.
- [341] Chan, W.-T.; Hamilton, I. P. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 2473–2485.
- [342] Kohout, M. *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, 97, 651–658.
- [343] Kohout, M. *Faraday Discuss.* **2007**, 135, 43–54.
- [344] Savin, A.; Jepsen, O.; Flad, J.; Andersen, O. K.; Preuss, H.; von Schnering, H. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 187–188.
- [345] Weizsäcker, C. *Z. Phys.* **1935**, 96, 431–458.
- [346] Abramov, Y. *Acta Cryst. Sect. A* **1997**, 53, 264–272.
- [347] Tsirelson, V.; Stash, A. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 351, 142–148.

- [348] In diesem Abschnitt soll der Fokus auf der Darstellung der Schalenstruktur von freien Atome liegen. Für eine Diskussion der Bindungsverhältnisse in Molekülen und Festkörpern mit Hilfe der ELF sei auf die aktuelle Literatur verwiesen, zum Beispiel [344, 753–763], und auf eine aktuelle Übersicht [56] und die darin enthaltenen Referenzen.
- [349] Burdett, J. K.; McCormick, T. A. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6366–6372.
- [350] Kohout, M.; Savin, A. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *60*, 875–882.
- [351] McLean, A.; McLean, R. *At. Data Nucl. Data Tables* **1981**, *26*, 197–381.
- [352] Fuentealba, P. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *69*, 559–565.
- [353] Der Autor der Studie [352] weist darauf hin, dass ein Wert der ELF von eins nahe der Atomposition „unglücklich“ sei und dass für einen Bereich, in dem die Wahrscheinlichkeit ein Elektron zu finden verschwindet, aus physikalischen Gründen null sein soll.
- [354] Diese sogenannten vierkomponentigen Methoden basieren auf der von Dirac beschriebenen Theorie des Elektrons. [156, 157] Eine Übersicht zu diesen Methoden liefern zum Beispiel [490, 764].
- [355] Douglas, M.; Kroll, N. M. *Ann. Phys.* **1974**, *82*, 89–155.
- [356] Hess, B. A. *Phys. Rev. A* **1986**, *33*, 3742–3748.
- [357] An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass, anders als es Abbildung 2.10 suggerieren kann, der unterschiedliche Verlauf der ELF nicht auf die Spin-Bahn-Kopplung zurückgeführt werden kann. Die ELF aus einer Rechnung mit dem Dyall-Hamiltonian, [765] der nur Spin-unabhängige Anteile eines vierkomponentigen Hamilton-Operators beschreibt, zeigt das gleiche Verhalten wie ELF aus DHF.
- [358] Baranov, A. I. *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 565–585.
- [359] Kohout, M.; Pernal, K.; Wagner, F. R.; Grin, Y. *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *113*, 287–293.
- [360] Kohout, M.; Wagner, F.; Grin, Y. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *119*, 413–420.
- [361] Wagner, F. R.; Bezugly, V.; Kohout, M.; Grin, Y. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5724–5741.

- [362] Muthmann, M.; Kraft, K. *Liebigs Ann. Chem.* **1903**, 325, 261–278.
- [363] Wilkinson, G.; Birmingham, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 6210–6210.
- [364] Meihaus, K. R.; Fieser, M. E.; Corbey, J. F.; Evans, W. J.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 9855–9860.
- [365] Hart, F. A.; Saran, M. S. *Chem. Commun.* **1968**, 1614a.
- [366] Putzer, M. A.; Bartholomew, G. P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1777–1778.
- [367] Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Smith, R. G.; Bartlett, R. A.; Power, P. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1007–1009.
- [368] Guttenberger, C.; Amberger, H.-D. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545–546, 601–606.
- [369] Reddmann, H.; Guttenberger, C.; Amberger, H.-D. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 602, 65–71.
- [370] Clark, D. L.; Gordon, J. C.; Hay, P. J.; Martin, R. L.; Poli, R. *Organometallics* **2002**, 21, 5000–5006.
- [371] Perrin, L.; Maron, L.; Eisenstein, O. *Faraday Discuss.* **2003**, 124, 25–39.
- [372] Joubert, L.; Silvi, B.; Picard, G. *Theor. Chem. Acc.* **2000**, 104, 109–115.
- [373] Adamo, C.; Maldivi, P. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 268, 61–68.
- [374] Schumann, H.; Müller, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, 17, 276–276.
- [375] Schumann, H.; Pickardt, J.; Bruncks, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, 20, 120–121.
- [376] Schumann, H.; Mueller, J.; Bruncks, N.; Lauke, H.; Pickardt, J.; Schwarz, H.; Eckart, K. *Organometallics* **1984**, 3, 69–74.
- [377] Schumann, H.; Lauke, H.; Hahn, E.; Pickardt, J. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 263, 29–35.
- [378] Dietrich, H. M.; Raudaschl-Sieber, G.; Anwander, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5303–5306.
- [379] Arndt, S.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5229–5233.

- [380] Arndt, S.; Beckerle, K.; Zeimentz, P. M.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7473–7477.
- [381] Arndt, S.; Elvidge, B. R.; Zeimentz, P. M.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Organometallics* **2006**, *25*, 793–795.
- [382] Scherer, W.; Herz, V.; Hauf, C. In *Electron Density and Chemical Bonding I: Experimental Charge Density Studies*; Stalke, D., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2012; Chapter On the Nature of β -Agostic Interactions: A Comparison Between the Molecular Orbital and Charge Density Picture, pp 159–207.
- [383] Es sei darauf hingewiesen, dass der Fokus dieser Arbeit auf dem Einfluss der an der Bindung beteiligten f -Orbitale auf die Elektronendichteverteilung liegt. Ob solche Beiträge für das Modellsystem **3** tatsächlich signifikant sind, ist Gegenstand aktueller Untersuchungen (siehe z.B. [371–373, 766–769] und die darin enthaltenen Referenzen). Neueste, auch experimentelle Studien stellen den Unterschied zwischen Verbindungen mit formaler f^n und f^0 Elektronenkonfiguration heraus, wobei nur im letzten Fall eine Beteiligung der f -Orbitale an der Bindung festgestellt wurde. [770, 771]
- [384] Batke, K.; Eickerling, G. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 11566–11579.
- [385] Su, Z.; Coppens, P. *Acta Cryst. Sect. A* **1998**, *54*, 646–652.
- [386] Macchi, P.; Coppens, P. *Acta Cryst. Sect. A* **2001**, *57*, 656–662.
- [387] Eine Erweiterung des HC-Modells zu einem sogenannten Multi-Atom-Ansatz ist mehrfach vorgeschlagen worden. [49, 98, 109, 391, 392, 448] In den ersten Arbeiten von Coppens [49] wurden aber noch sphärisch-symmetrische Streufaktoren verwendet, für die die Position des „Valenz“- und des „Core“-Atoms separat verfeinert wurde. Während das erste durch die nicht sphärisch-symmetrische Elektronendichteverteilung systematisch falsche Atompositionen liefert, kann die richtige Atomposition aus dem zweiten „Core“-Atom abgelesen werden. In den neueren Studien von Bentley und Stewart [98] bzw. Chandler und Spackman [448] wurde die Bedeutung von nicht-sphärischen Strukturfaktoren untersucht und festgestellt, dass die Polarisierung im kernnahen Bereich im Wesentlichen durch einen Dipol geprägt ist. Dabei beschränkten sich die Studien aber auf eine phänomenologische Beschreibung der Effekte im Rahmen einer MP-Entwicklung, während

- die Ursache für die Existenz einer solchen Polarisierung nicht untersucht wurde.
- [388] Die Beschreibung der Elektronendichte im Rahmen eines EHC-Modells mit mehreren unabhängigen Multipolsätzen stellt nur einen Zwischenschritt zur Beschreibung mit noch flexibleren radialen Basisfunktionen dar. Erste Ansätze eines Multipolmodells mit einer sogenannten *multiple- ζ* -Basis wurden bereits vorgestellt, [265, 266, 406] müssen aber noch auf ihre Tauglichkeit zur Beschreibung der Polarisierungseffekte in den inneren Schalen untersucht werden.
- [389] Zhurov, V. V.; Zhurova, E. A.; Stash, A. I.; Pinkerton, A. A. *Acta Cryst. Sect. A* **2011**, 67, 160–173.
- [390] Farrugia, L. J.; Senn, H. M. *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 738–746.
- [391] Iversen, B. B.; Larsen, F. K.; Figgis, B. N.; Reynolds, P. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2227–2240.
- [392] Zhurov, V. V.; Pinkerton, A. A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 1969–1978.
- [393] Schmøkel, M. S.; Bjerg, L.; Overgaard, J.; Larsen, F. K.; Madsen, G. K. H.; Sugimoto, K.; Takata, M.; Iversen, B. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1503–1506.
- [394] Pyykkö, P. *Phys. Scr.* **1979**, 20, 647.
- [395] Pyykkö, P. *Int. J. Quantum Chem.* **2001**, 85, 18–21.
- [396] Kaupp, M. *J. Comput. Chem.* **2007**, 28, 320–325.
- [397] Dittrich, B.; Koritsánszky, T.; Grosche, M.; Scherer, W.; Flaig, R.; Wagner, A.; Krane, H. G.; Kessler, H.; Riemer, C.; Schreurs, A. M. M.; Luger, P. *Acta Cryst. Sect. B* **2002**, 58, 721–727.
- [398] Grabowsky, S.; Kalinowski, R.; Weber, M.; Förster, D.; Paulmann, C.; Luger, P. *Acta Cryst. Sect. B* **2009**, 65, 488–501.
- [399] Kamiński, R.; Domagała, S.; Jarzembska, K. N.; Hoser, A. A.; Sanjuan-Szklarz, W. F.; Gutmann, M. J.; Makal, A.; Malińska, M.; Bak, J. M.; Woźniak, K. *Acta Cryst. Sect. A* **2014**, 70, 72–91.

- [400] Auf Grund des dikationischen Charakters des Moleküls wird jeweils das freie TM -Atom durch ein TM^{2+} -Ion ersetzt, damit das Molekül und das IAM die gleiche Anzahl an Elektronen besitzen.
- [401] <https://chemmatcars.uchicago.edu/page/advanced-crystallography>, aufgerufen am 27.11.2015.
- [402] Die Genauigkeit von S ließe sich vermutlich noch weiter verbessern, wenn an Stelle des Zellvolumens V das Volumen des Moleküls in Gasphase eingesetzt wird. Dieses ließe sich über einen Cutoff-Wert definieren, den die Elektronendichteverteilung überschreiten muss, damit der entsprechende Datenpunkt zum molekularen Volumen gezählt wird. Viele Programme zur Analyse der Elektronendichteverteilung im Rahmen der QTAIM bieten diese Option an. Dadurch wird neben der Zunahme von $n_{c,i}$ auch die Zunahme des Volumens einer Verbindung mit steigender Atomgröße berücksichtigt.
- [403] Carver, C. T.; Monreal, M. J.; Diaconescu, P. L. *Organometallics* **2008**, 27, 363–370.
- [404] Allen, F. H. *Acta Cryst. Sect. B* **2002**, 58, 380–388.
- [405] Abramov, Y. A.; Volkov, A. V.; Coppens, P. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 311, 81–86.
- [406] Volkov, A.; Coppens, P. *Acta Cryst. Sect. A* **2001**, 57, 395–405.
- [407] Volkov, A.; Gatti, C.; Abramov, Y.; Coppens, P. *Acta Cryst. Sect. A* **2000**, 56, 252–258.
- [408] Bučinský, L.; Biskupič, S.; Jayatilaka, D. *Chemical Physics* **2012**, 395, 44–53.
- [409] Smith, D. Y. *Phys. Rev. A* **1987**, 35, 3381–3387.
- [410] Hubbell, J. H.; Øverbø, I. J. *Phys. Chem. Ref. Data* **1979**, 8, 69–106.
- [411] Wang, J.; Smith, V. H., Jr; Bunge, C. F.; Jáuregui, R. *Acta Cryst. Sect. A* **1996**, 52, 649–658.
- [412] Su, Z.; Coppens, P. *Acta Cryst. Sect. A* **1997**, 53, 749–762.
- [413] Für eine Übersicht über diese vierkomponentigen Methoden, siehe z.B. [490, 772].
- [414] Batke, K.; Eickerling, G. *Phys. Scr.* **2016**, 91, 043010.

- [415] Batke, K.; Eickerling, G. J. *Chem. Phys.* **2016**, *144*, 071101.
- [416] Siehe z.B. [490, S. 555].
- [417] Burke, V. M.; Grant, I. P. *Proc. Phys. Soc.* **1967**, *90*, 297–314.
- [418] Baerends, E. J.; Schwarz, W. H. E.; Schwerdtfeger, P.; Snijders, J. G. J. *Phys. B: At. Mol. Phys.* **1990**, *23*, 3225–3240.
- [419] Sommerfeld, A. *Ann. Phys.* **1916**, *356*, 1–94.
- [420] Pyykkö, P.; Desclaux, J. P. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276–281.
- [421] Pyykkö, P. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563–594.
- [422] Die dargestellte quasi-relativistische Rechnung beruht auf dem skalar-relativistischen DKH2-Hamilton-Operator, welcher noch den sogenannten *picture change error* enthält (siehe z.B. [490]). Da dessen Effekt auf die Strukturfaktoren um eine Größenordnung kleiner ist als die relativistischen Effekte selbst, [408] wird dieser Effekt in der vorliegenden Arbeit vernachlässigt.
- [423] Hebben, N.; Himmel, H.-J.; Eickerling, G.; Herrmann, C.; Reiher, M.; Herz, V.; Presnitz, M.; Scherer, W. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 10078–10087.
- [424] Desclaux, J. *At. Data Nucl. Data Tables* **1973**, *12*, 311–406.
- [425] Pyykkö, P.; Snijders, J.; Baerends, E. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *83*, 432–437.
- [426] Christiansen, P. A.; Ermler, W. C.; Pitzer, K. S. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1985**, *36*, 407–432.
- [427] Iliaš, M.; Kellö, V.; Urban, M. *Acta Phys. Slovaca* **2010**, *60*, 259–391.
- [428] Pyykkö, P. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 45–64.
- [429] Die Wahl der theoretischen Differenz ist nicht eindeutig bestimmt, denn neben der Änderung von $D(r)$ können alternativ auch die Erwartungswerte von $\langle r^n \rangle$, insbesondere für $n = 1$, verwendet werden, wie sie in [424] tabelliert sind.
- [430] Tanaka, K.; Onuki, Y. *Acta Cryst. Sect. B* **2002**, *58*, 423–436.
- [431] Gold, C. Über die Natur konkurrierender Wechselwirkungen in Cer-basierten 1-9-4 Verbindungen. Ph.D. thesis, Universität Augsburg, 2013.

- [432] Petříček, V.; Dušek, M.; Palatinus, L. *Z. Kristallogr.* **2014**, 229, 345–352.
- [433] Schwerdtfeger, P.; Assadollahzadeh, B.; Rohrmann, U.; Schafer, R.; Cheeseman, J. R. *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 204102.
- [434] Siehe z.B. [773, S 48].
- [435] In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass mehrere Autoren dem EFG die *Core*-Eigenschaft trotz des entsprechenden Verhaltens des Operators $\propto r^{-3}$ abgesprochen haben. [626, 636, 774] Dafür haben sie die Beiträge des EFG in die Beiträge der einzelnen AOs zerlegt, was einer Unterscheidung von Valenz und *Core* über die Energie entspricht. Da die elektronischen Schalen, wie sie z.B. die ELF definiert, im Realraum festgelegt werden, muss eine Sensitivität des EFG auf die Elektronendichteverteilung nahe an der Atomposition nicht den genannten Resultaten widersprechen.
- [436] Lucken, E. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1975**, 273, 337–344.
- [437] Weiss, A.; Wigand, S. *Z. Naturforsch. A* **1990**, 45, 195–212.
- [438] Gonçalves, J. N.; Stroppa, A.; Correia, J. G.; Butz, T.; Picozzi, S.; Fenta, A. S.; Amaral, V. S. *Phys. Rev. B* **2012**, 86, 035145.
- [439] Schwarz, K.; Ambrosch-Draxl, C.; Blaha, P. *Phys. Rev. B* **1990**, 42, 2051–2061.
- [440] Schwarz, K.; Blaha, P. *Z. Naturforsch. A* **1992**, 47, 197–202.
- [441] Schwerdtfeger, P.; Pernpointner, M.; Nazarewicz, W. *Calculation of NMR and EPR Parameters*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004; pp 279–291.
- [442] Autschbach, J.; Zheng, S.; Schurko, R. W. *Concepts Magnetic Res. A* **2010**, 36, 84–126.
- [443] Volkov, A.; King, H. F.; Coppens, P.; Farrugia, L. J. *Acta Cryst. Sect. A* **2006**, 62, 400–408.
- [444] Schwarzenbach, D.; Thong, N. *Acta Cryst. Sect. A* **1979**, 35, 652–658.
- [445] Stewart, R. F. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 65, 335–342.
- [446] Su, Z.; Coppens, P. *Acta Cryst. Sect. A* **1996**, 52, 748–756.
- [447] Thong, N.; Schwarzenbach, D. *Acta Cryst. Sect. A* **1979**, 35, 658–664.

- [448] Chandler, G. S.; Spackman, M. A. *Acta Cryst. Sect. A* **1982**, 38, 225–239.
- [449] Epstein, J.; Swanton, D. J. *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 1048–1060.
- [450] Spackman, M. A.; Byrom, P. G.; Alfredsson, M.; Hermansson, K. *Acta Cryst. Sect. A* **1999**, 55, 30–47.
- [451] Stewart, R. F. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, 49, 281–284.
- [452] Bertaut, E. J. *Phys. Chem. Solids* **1978**, 39, 97–102.
- [453] Gütlich, P.; Link, R.; Trautwein, A. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*; Springer New York, 1978.
- [454] Slichter, C. P. *Principles of Magnetic resonance*, 3rd ed.; Springer, 1990.
- [455] Abragam, A.; Bleaney, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*; Clarendon, Oxford, 1970.
- [456] Simmons, J. W.; Anderson, W. E.; Gordy, W. *Phys. Rev.* **1950**, 77, 77–79.
- [457] Simmons, J. W.; Anderson, W. E.; Gordy, W. *Phys. Rev.* **1952**, 86, 1055–1056.
- [458] Frauenfelder, H.; Steffen, R. M. *Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy*; North-Holland, Amsterdam, 1968.
- [459] Lucken, E. A. C. *Nuclear Quadrupole Coupling Constants*; Academic Press, London, New York, 1969.
- [460] Tari, A. *The Specific Heat of Matter at Low Temperatures*; Imperial College Press, 2003.
- [461] Pyykkö, P. *Mol. Phys.* **2001**, 99, 1617–1629.
- [462] Pyykkö, P. *Mol. Phys.* **2008**, 106, 1965–1974.
- [463] Jacob, C. R.; Visscher, L.; Thierfelder, C.; Schwerdtfeger, P. *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 204303.
- [464] Pernpointner, M.; Schwerdtfeger, P. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 295, 347–353.
- [465] Pernpointner, M.; Schwerdtfeger, P.; Hess, B. A. *Int. J. Quant. Chem.* **2000**, 76, 371–384.
- [466] Pyykkö, P.; Sadlej, A. J. *Chemical Physics Letters* **1994**, 227, 221–228.

- [467] Dufek, P.; Blaha, P.; Schwarz, K. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 3545–3548.
- [468] Neese, F. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 181–192.
- [469] Sutter, K.; Autschbach, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13374–13385.
- [470] Arcisauskaite, V.; Knecht, S.; Sauer, S. P. A.; Hemmingsen, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 2651–2657.
- [471] Arcisauskaite, V.; Knecht, S.; Sauer, S. P. A.; Hemmingsen, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 16070–16079.
- [472] Haiduke, R. L.; da Silva, A. B.; Visscher, L. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *445*, 95–98.
- [473] Haiduke, R. L. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *544*, 13–16.
- [474] Diercksen, G. H.; Sadlej, A. J. *Chem. Phys.* **1991**, *158*, 9–18.
- [475] Rossini, A. J.; Mills, R. W.; Briscoe, G. A.; Norton, E. L.; Geier, S. J.; Hung, I.; Zheng, S.; Autschbach, J.; Schurko, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3317–3330.
- [476] Camus, S.; Harris, K. D.; Johnston, R. L. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *276*, 186–195.
- [477] Karna, S. P.; Grein, F. *Mol. Phys.* **1990**, *69*, 661–670.
- [478] Havlin, R. H.; Godbout, N.; Salzmann, R.; Wojdelski, M.; Arnold, W.; Schulz, C. E.; Oldfield, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3144–3151.
- [479] de Jong, W.; Visscher, L.; Nieuwpoort, W. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1998**, *458*, 41–52.
- [480] Latosińska, J. N. *Int. J. Quant. Chem.* **2003**, *91*, 284–296.
- [481] Forker, M.; Silva, P. R. J.; Cavalcante, J. T. P. D.; Cavalcante, F. H. M.; Ramos, S. M.; Saitovitch, H.; Baggio-Saitovitch, E.; Alonso, R.; Taylor, M.; Errico, L. A. *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 155132.
- [482] Pyykkö, P. *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **1992**, *47*, 189–196.
- [483] Bieroń, J.; Grant, I. P.; Fischer, C. F. *Phys. Rev. A* **1997**, *56*, 316–321.
- [484] Kellö, V.; Sadlej, A. J.; Pyykkö, P. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *329*, 112–118.
- [485] Alonso, R. E.; Svane, A.; Rodríguez, C. O.; Christensen, N. E. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 125101.

- [486] Chaudhuri, R. K.; Chattopadhyay, S.; Mahapatra, U. S. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 12616–12627.
- [487] Demovič, L.; Kellö, V.; Sadlej, A. *J. Chem. Phys. Lett.* **2010**, *498*, 10–13.
- [488] Barone, G.; Mastalerz, R.; Reiher, M.; Lindh, R. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1666–1672.
- [489] Bast, R.; Schwerdtfeger, P. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 5988–5994.
- [490] Reiher, M.; Wolf, A. *Relativistic Quantum Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [491] Effenberger, B.; Kunold, W.; Oesterle, W.; Schneider, M.; Simons, L. M.; Abella, R.; Wüest, J. *Z. Phys. A: At. Nucl.* **1982**, *309*, 77–81.
- [492] Eine weitergehende Zerlegung der Beiträge zum EFG ist bei einer Rechnung mit MP2-Hamilton-Operator auf Grund der fraktionellen Besetzungszahlen der Orbitale kaum möglich. Eine Alternative dazu stellt die Analyse einer DFT-Rechnung dar, bei der der EFG sowohl in die Beiträge der einzelnen, doppelt besetzten MOs oder auch NMOs zerlegt werden kann. Eine solche Betrachtung führt aber, speziell unter der Kenntnis der Probleme der DFT zur Vorhersage von EFGs in **6**, über den Rahmen dieser Arbeit hinaus.
- [493] Sternheimer, R. *Phys. Rev.* **1950**, *80*, 102–103.
- [494] Sternheimer, R. *M. Z. Naturforsch. A* **1986**, *41*, 24–36.
- [495] Corey, J. Y.; Braddock-Wilking, J. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175–292.
- [496] Corey, J. Y. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11291–11435.
- [497] McGrady, G. S.; Sirsch, P.; Chatterton, N. P.; Ostermann, A.; Gatti, C.; Altmannshofer, S.; Herz, V.; Eickerling, G.; Scherer, W. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1588–1598.
- [498] Matthews, S. L.; Pons, V.; Heinekey, D. M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6453–6459.
- [499] Boyd, D. R. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 922–926.
- [500] Schubert, U.; Ackermann, K.; Woerle, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7378–7380.

- [501] Zell, T.; Schaub, T.; Radacki, K.; Radius, U. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 1852–1854.
- [502] Neben den in Abbildung 6.1 gezeigten Bindungspfaden tritt in Verbindung **12** ein *TM*-H-Bindungspfad zu einem Wasserstoffatom eines *iPr*₂Im₂-Liganden auf, der für eine (γ -) agostische Wechselwirkung [554, 555, 775, 776] zwischen dem Übergangsmetall und dem Wasserstoff sprechen könnte. Betrachtet man jedoch die chemische Verschiebung des entsprechenden Protons, so erscheint diese bei +6.98 ppm, was für agostische Protonen in späten Übergangsmetallverbindungen ungewöhnlich ist. [91, 92] Des Weiteren zeigt das Proton nicht auf eine Ladungsverarmungszone in *L*(**r**), [91, 92, 382] sondern auf einen Sattelpunkt, was wiederum mit der positiven chemischen Verschiebung korreliert. [88] Daher kann man eine agostische Wechselwirkung zwischen dem Proton und dem Nickelatom ausschließen. Eine genauere Betrachtung des Ni-H-BCPs zeigt, dass dieser mit 0.106 $e\text{\AA}^{-3}$ eine sehr geringe Elektronendichte am BCP besitzt. Daher handelt es sich hier um eine Situation, in der ein Bindungspfad keine chemische Bindung beschreibt. [777] Die Existenz eines RCP in unmittelbarer Nähe des BCPs weist zudem auf einen topologisch instabilen Bindungspfad hin, [143] die in einem so flachen Bereich der Elektronendichteverteilung (die Elektronendichte am RCP beträgt 0.105 $e\text{\AA}^{-3}$) nicht überinterpretiert werden sollte. [778]
- [503] Li, H.; Misal Castro, L. C.; Zheng, J.; Roisnel, T.; Dorcet, V.; Sortais, J.-B.; Darcel, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 8045–8049.
- [504] Sadow, A. D.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9462–9475.
- [505] Lachaize, S.; Sabo-Etienne, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006, 2115–2127.
- [506] Lachaize, S.; Sabo-Etienne, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006, 4697–4699.
- [507] Nikonov, G. I. In *Recent Advances in Nonclassical Interligand Si–H Interactions*; Robert West, A. F. H., Stone, F. G. A., Eds.; Advances in Organometallic Chemistry; Academic Press, 2005; Vol. 53; pp 217–309.
- [508] Colomer, E.; Corriu, R. J. P.; Marzin, C.; Vioux, A. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 368–373.
- [509] Autschbach, J.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 936–947.
- [510] Autschbach, J.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 9410–9418.

- [511] Wodyński, A.; Repiský, M.; Pecul, M. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 014311.
- [512] Duval, E.; Koide, S. *Phys. Lett.* **1964**, *8*, 314–315.
- [513] Schraml, J.; Bellama, J. In *Determination of Organic Structures by Physical Methods {V6}*; Nachod, F., Zuckerman, J., Randall, E. W., Eds.; Academic Press, 1976; pp 203–269.
- [514] Wrackmeyer, B.; Köhler, C.; Weidinger, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 195–200.
- [515] Pople, J. A.; Schneider, W. G.; Bernstein, H. J. *High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance*; McGraw-Hill Book Co., Inc, New York, 1959.
- [516] Für eine Übersicht über die Berechnung und Interpretation von NMR-Eigenschaften siehe z.B. [523, 779–782].
- [517] Fermi, E. *Z. Phys.* **1930**, *60*, 320–333.
- [518] Pople, J.; Santry, D. *Mol. Phys.* **1964**, *8*, 1–18.
- [519] Ditchfield, R.; Ostlund, N.; Murrell, J.; Turpin, M. *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 433–440.
- [520] Bouř, P.; Buděšínský, M. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2836–2843.
- [521] Kowalewski, J.; Laaksonen, A.; Roos, B.; Siegbahn, P. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 2896–2902.
- [522] Malkina, O. L.; Malkin, V. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4335–4338.
- [523] Autschbach, J.; Le Guennic, B. *J. Chem. Ed.* **2007**, *84*, 156–171.
- [524] Autschbach, J.; Igna, C. D.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1028–1032.
- [525] Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211–7218.
- [526] Reed, A. E.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736–1740.
- [527] Weinhold, F.; Landis, C. R. *Chem. Educ. Res. Pract. Eur.* **2001**, *2*, 91–104.
- [528] Glendening, E. D.; Landis, C. R.; Weinhold, F. *WIREs: Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 1–42.
- [529] Weinhold, F. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 2363–2379.

- [530] Weinhold, F.; Landis, C. R. *Discovering chemistry with natural bond orbitals*; Wiley: Hoboken, NJ, 2012.
- [531] Foster, J. M.; Boys, S. F. *Rev. Mod. Phys.* **1960**, 32, 300–302.
- [532] Edmiston, C.; Ruedenberg, K. *Rev. Mod. Phys.* **1963**, 35, 457–464.
- [533] von Niessen, W. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 4290–4297.
- [534] Autschbach, J.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5320–5324.
- [535] Wilkens, S. J.; Westler, W. M.; Markley, J. L.; ; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12026–12036.
- [536] Wilkens, S. J.; Westler, W. M.; Weinhold, F.; ; Markley, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1190–1191.
- [537] Le Guennic, B.; Matsumoto, K.; Autschbach, J. *Magn. Reson. Chem.* **2004**, 42, S99–S116.
- [538] Autschbach, J. *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 124106.
- [539] Boshala, A. M. A.; Simpson, S. J.; Autschbach, J.; Zheng, S. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9279–9292.
- [540] Autschbach, J.; King, H. F. *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 044109.
- [541] Zheng, S.; Autschbach, J. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 161–173.
- [542] Perras, F. A.; Bryce, D. L. *Can. J. Chem.* **2011**, 89, 789–802.
- [543] García de la Vega, J.; Fabián, J. S. In *High Resolution NMR Spectroscopy Understanding Molecules and their Electronic Structures*; Contreras, R. H., Ed.; Science and Technology of Atomic, Molecular, Condensed Matter & Biological Systems; Elsevier, 2013; Vol. 3; pp 161–207.
- [544] García de la Vega, J. M.; San Fabián, J. *J. Mol. Model.* **2014**, 20, 1–7.
- [545] Sutter, K.; Aucar, G. A.; Autschbach, J. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 18138–18155.
- [546] Muller, N.; Pritchard, D. E. *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 768–771.
- [547] Muller, N.; Pritchard, D. E. *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 1471–1476.
- [548] Shoolery, J. N. *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 1427–1428.

- [549] Ranft, J. *Ann. Phys.* **1963**, 465, 399–408.
- [550] Gil, V. M.; Geraldès, C. F. *J. Magn. Reson.* **1973**, 11, 268–271.
- [551] Edison, A. S.; Markley, J. L.; Weinhold, F. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11657–11665.
- [552] Crüciun, L.; Jackson, J. E. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 3738–3745.
- [553] Bader, R. F. W.; Matta, C. F.; Cortés-Guzmán, F. *Organometallics* **2004**, 23, 6253–6263.
- [554] Scherer, W.; McGrady, G. S. *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1816–1842.
- [555] Scherer, W.; McGrady, G. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1782–1806.
- [556] Spaltenstein, E.; Palma, P.; Kreutzer, K. A.; Willoughby, C. A.; Davis, W. M.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10308–10309.
- [557] Keeler, J. *Understanding NMR spectroscopy*; John Wiley & Sons, 2010.
- [558] Scherer, W.; Meixner, P.; Batke, K.; Barquera-Lozada, J. E.; Ruhland, K.; Fischer, A.; Eickerling, G.; Eichele, K. *Angew. Chem.* **2016**, 55, 11673–11677.
- [559] Scherer, W.; Meixner, P.; Batke, K.; Barquera-Lozada, J. E.; Ruhland, K.; Fischer, A.; Eickerling, G.; Eichele, K. *Angewandte Chemie* **2016**, 128, 11846–11850.
- [560] In Referenz [122] wird der Einfluss des *trans*-seitigen Chlorsubstituenten für die Ausbildung der IHI-Wechselwirkung verantwortlich gemacht, was durch eine negative Kopplungskonstante (–22 Hz für **7c** bzw. –34 Hz für **7d**), die mit Hilfe von Spin-Tickling-Experimenten bestimmt wurde, belegt wird. Das gemessene Vorzeichen von $J(\text{Si},\text{H})$ steht damit im Widerspruch zu den Ergebnissen der DFT-Rechnungen, die einen positiven Wert für $J(\text{Si},\text{H})$ vorhersagen. Allerdings konnten die von Ignatov *et al.* bestimmten Vorzeichen nicht reproduziert werden. [123, 558, 559] Des Weiteren konnte mit Hilfe eines HSQC-Experiments [557] gezeigt werden, dass die Kopplungskonstante $J(\text{Si},\text{H})$ in **7d** das gleiche Vorzeichen besitzt wie $^2J(\text{Si},\text{P})$, was mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen ($J(\text{Si},\text{H})=+58$ Hz, $^2J(\text{Si},\text{P})=+67$ Hz) übereinstimmt. [558, 559] Da sich das Vorzeichen von $^2J(\text{Si},\text{P})$ mit der Geometrie der Verbindung ändert, kann dieses Experiment nicht für eine eindeutige Bestimmung des Vorzeichens von **7d** benutzt werden. Die Übereinstimmung

zwischen Theorie und Experiment bezüglich des relativen Vorzeichens dieser Verbindung stellt einen weiteren Hinweis für die Verlässlichkeit der DFT-Rechnungen dar.

- [561] Ramsey, N. F. *Phys. Rev.* **1953**, *91*, 303–307.
- [562] Alternativ lassen sich auch die sphärisch-gemittelten iterierten Stockholder-Atome als Referenz für die Deformationsdichte verwenden, wobei sich die beiden Deformationsdichten im kernnahen Bereich, der überwiegend betrachtet werden soll, kaum unterscheiden, da die Partitionierung dort von dem jeweiligen Atom dominiert wird. Daher wurde auf den zusätzlichen Rechenaufwand, der für die Konvergenz der ISA notwendig ist, verzichtet.
- [563] Rabaâ, H.; Saillard, J.-Y.; Schubert, U. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 397–413.
- [564] Lichtenberger, D. L. *Organometallics* **2003**, *22*, 1599–1602.
- [565] Nikonov, G. I. *Organometallics* **2003**, *22*, 1597–1598.
- [566] Scherrer, A.; Vuilleumier, R.; Sebastiani, D. *J. Chem. Theor. Comput.* **2013**, *9*, 5305–5312.
- [567] Jabłoński, M. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 11384–11396.
- [568] Jabłoński, M. *Comput. Theor. Chem.* **2016**, *1076*, 51–56.
- [569] Schubert, U.; Scholz, G.; Müller, J.; Ackermann, K.; Wörle, B.; Stansfield, R. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 303–326.
- [570] ADF2009.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>, 2009.
- [571] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [572] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [573] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406–7406.
- [574] van Lenthe, E.; Ehlers, A.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943–8953.
- [575] Kohout, M. Dgrid version 4.4. 2008.

- [576] Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. *J. Mol. Graphics* **1996**, *14*, 33–38.
- [577] Katan, C.; Rabiller, P.; Lecomte, C.; Guezo, M.; Oison, V.; Souhassou, M. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 65–73.
- [578] Widmark, P.-O.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 291–306.
- [579] Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2851–2858.
- [580] Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6575–6579.
- [581] Hartree, D. R. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **1928**, *24*, 89–110.
- [582] Fock, V. Z. *Phys.* **1930**, *61*, 126–148.
- [583] Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
- [584] Pople, J. A.; Binkley, J. S.; Seeger, R. *Int. J. Quant. Chem.* **1976**, *10*, 1–19.
- [585] Frisch, M. J.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *166*, 275–280.
- [586] Aikens, M. C.; Webb, P. S.; Bell, L. R.; Fletcher, D. G.; Schmidt, W. M.; Gordon, S. M. *Theor. Chem. Acc.* **2003**, *110*, 233–253.
- [587] Čížek, J. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4256–4266.
- [588] Čížek, J. *Advances in Chemical Physics*; John Wiley & Sons, Inc., 1966; Vol. 14; pp 35–89.
- [589] Purvis, G. D.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910–1918.
- [590] Jansen, G.; Hess, B. A. *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 6016–6017.
- [591] Nakajima, T.; Hirao, K. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *329*, 511–516.
- [592] Nakajima, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7786–7789.
- [593] de Jong, W. A.; Harrison, R. J.; Dixon, D. A. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 48–53.
- [594] Wolf, A.; Reiher, M.; Hess, B. A. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9215–9226.
- [595] Nakajima, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 4105–4111.

- [596] Visscher, L.; Dyall, K. *At. Data Nucl. Data Tables* **1997**, 67, 207–224.
- [597] Dolg, M. *J. Chem. Theor. Comput.* **2011**, 7, 3131–3142.
- [598] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650–654.
- [599] Kjær, H.; Sauer, S. P. A. *J. Chem. Theor. Comput.* **2011**, 7, 4070–4076.
- [600] Kohout, M. Dgrid version 4.6. 2014.
- [601] Henderson, L. D.; MacInnis, G. D.; Piers, W. E.; Parvez, M. *Can. J. Chem.* **2004**, 82, 162–165.
- [602] Conroy, K. D.; Hayes, P. G.; Piers, W. E.; Parvez, M. *Organometallics* **2007**, 26, 4464–4470.
- [603] Knight, L. K.; Piers, W. E.; Fleurat-Lessard, P.; Parvez, M.; ; McDonald, R. *Organometallics* **2004**, 23, 2087–2094.
- [604] Conroy, K. D.; Piers, W. E.; Parvez, M. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 834–846.
- [605] Hayes, P. G.; Piers, W. E.; ; Parvez, M. *J. Am. Chem. Soc* **2003**, 125, 5622–5623.
- [606] Kohout, M. Dgrid version 4.5. 2009.
- [607] de Castro, E. V. R.; Jorge, F. E. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 5225–5229.
- [608] Legendre, A. M. *Mémoires de mathématique et de physique : prés. à l' Académie Royale des Sciences, par divers savans, et lûs dans ses assemblées* **1785**, 10, 411–434.
- [609] Petricek, V.; Dusek, M.; Palatinus, L. Jana2000. The crystallographic computing system. 2000.
- [610] Wolfram Research, I. Mathematica Version 5.2. 2005.
- [611] Bauschlicher, J., CharlesW. *Theor. Chim. Acta* **1995**, 92, 183–198.
- [612] Schwerdtfeger, P.; Pernpointner, M.; Laerdahl, J. K. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 3357–3364.
- [613] Jorge, F. E.; Canal Neto, A.; Camiletti, G. G.; Machado, S. F. *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 064108.

- [614] Campos, C.; Jorge, F. *Mol. Phys.* **2013**, *111*, 167–173.
- [615] Feller, D. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 1571–1586.
- [616] Schuchardt, K. L.; Didier, B. T.; Elsethagen, T.; Sun, L.; Gurumoorthi, V.; Chase, J.; Li, J.; Windus, T. L. *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 1045–1052.
- [617] Pernpointner, M.; Schwerdtfeger, P. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **2001**, *34*, 659.
- [618] Autschbach, J.; Peng, D.; Reiher, M. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 4239–4248.
- [619] Mastalerz, R.; Barone, G.; Lindh, R.; Reiher, M. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 074105.
- [620] Faucher, A.; Terskikh, V. V.; Wasylishen, R. E. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 6949–6960.
- [621] Kellö, V.; Sadlej, A. J. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *174*, 641–648.
- [622] Malkin, I.; Malkina, O. L.; Malkin, V. G. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *361*, 231–236.
- [623] Pyykkö, P.; Seth, M. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *96*, 92–104.
- [624] Bjornsson, R.; Bühl, M. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *559*, 112–116.
- [625] Kellö, V.; Sadlej, A. J. *Int. J. Quant. Chem.* **1998**, *68*, 159–174.
- [626] Neese, F.; Wolf, A.; Fleig, T.; Reiher, M.; Hess, B. A. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 204107.
- [627] Sandhoefer, B.; Kossmann, S.; Neese, F. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 104102.
- [628] Rizzo, A.; Ruud, K.; Helgaker, T.; Salek, P.; Ågren, H.; Vahtras, O. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *372*, 377–385.
- [629] Belpassi, L.; Tarantelli, F.; Sgamellotti, A.; Göttsche, A. W.; Visscher, L. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *442*, 233–237.
- [630] Bjornsson, R.; Bühl, M. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5319–5324.
- [631] Pápai, M.; Vankó, G. *J. Chem. Theor. Comput.* **2013**, *9*, 5004–5020.

- [632] Das B3LYP-Funktional wurde ursprünglich von Becke [783] vorgeschlagen. Im Rahmen der Arbeit wird die Parametrisierung von [784] verwendet, wobei für die Korrelation im Rahmen der LDA die VWN5-Näherung [785] benutzt wird.
- [633] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789.
- [634] Johnson, B. G.; Gill, P. M. W.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5612–5626.
- [635] Russo, T. V.; Martin, R. L.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 7729–7737.
- [636] van Lenthe, E.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 8279–8292.
- [637] Santiago, R. T.; Teodoro, T. Q.; Haiduke, R. L. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 11590–11596.
- [638] Santiago, R. T.; Haiduke, R. L. A. *J. Comput. Chem.* **2015**, 36, 2125–2130.
- [639] Srebro, M.; Autschbach, J. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, 3, 576–581.
- [640] Thierfelder, C.; Schwerdtfeger, P.; Saue, T. *Phys. Rev. A* **2007**, 76, 034502.
- [641] Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 393, 51–57.
- [642] Seth, M.; Ziegler, T. *J. Chem. Theor. Comput.* **2012**, 8, 901–907.
- [643] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
- [644] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396–1396.
- [645] Zhang, Y.; Yang, W. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 890–890.
- [646] Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 5029–5036.
- [647] Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158–6170.
- [648] Autschbach, J. *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 164112.
- [649] Autschbach, J. *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 209901.
- [650] Franchini, M.; Philipsen, P. H. T.; van Lenthe, E.; Visscher, L. *J. Chem. Theor. Comput.* **2014**, 10, 1994–2004.

- [651] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC14 (2014), written by T. Saue, L. Visscher, H. J. Aa. Jensen, and R. Bast. with contributions from V. Bakken, K. G. Dyall, S. Dubillard, U. Ekström, E. Eliav, T. Enevoldsen, E. Faßhauer, T. Fleig, O. Fossgaard, A. S. P. Gomes, T. Helgaker, J. K. Lærdahl, Y. S. Lee, J. Henriksson, M. Iliaš, Ch. R. Jacob, S. Knecht, S. Komorovský, O. Kullie, C. V. Larsen, H. S. Nataraj, P. Norman, G. Olejniczak, J. Olsen, Y. C. Park, J. K. Pedersen, M. Pernpointner, R. di Remigio, K. Ruud, P. Sałek, B. Schimmelpfennig, J. Sikkema, A. J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, and S. Yamamoto (see <http://www.diracprogram.org>).
- [652] Dyall, K. G. *1s-3s- und 2p-3p-Elemente*.
- [653] Dyall, K. G.; Gomes, A. P. *3d-Elemente*.
- [654] Barysz, M.; Sadlej, A. J.; Snijders, J. G. *Int. J. Quant. Chem.* **1997**, 65, 225–239.
- [655] Barysz, M.; Sadlej, A. J. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2001**, 573, 181–200.
- [656] Barysz, M.; Sadlej, A. J. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 2696–2704.
- [657] Kędziera, D.; Barysz, M. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 446, 176–181.
- [658] Rodríguez, J. I. *Journal of Computational Chemistry* **2013**, 34, 681–686.
- [659] Presnitz, M.; Mayer, F.; Herz, V.; Eickerling, G.; Scherer, W. „calc.lap.nb“, Universität Augsburg (Lehrstuhl CPM), Mathematica Skript für die Berechnung des Laplace-Feldes, 2007.
- [660] Ahrens, J.; Geveci, B.; Law, C. ParaView: An End-User Tool for Large Data Visualization, Visualization Handbook. 2005.
- [661] Glendening, E. D.; Landis, C. R.; Weinhold, F. *J. Comput. Chem.* **2013**, 34, 1429–1437.
- [662] Grimwood, D. J.; Jayatilaka, D. *Acta Cryst. Sect. A* **2001**, 57, 87–100.
- [663] Bytheway, I.; Grimwood, D. J.; Jayatilaka, D. *Acta Cryst. Sect. A* **2002**, 58, 232–243.
- [664] Bytheway, I.; Grimwood, D. J.; Figgis, B. N.; Chandler, G. S.; Jayatilaka, D. *Acta Cryst. Sect. A* **2002**, 58, 244–251.

- [665] Farrugia, L.; Macchi, P. *Structure & Bonding*; Springer Berlin / Heidelberg: Berlin, Ger, 2010; pp 127–158.
- [666] Jayatilaka, D. In *Modern Charge-Density Analysis*; Gatti, C., Macchi, P., Eds.; Springer Netherlands, 2012; pp 213–257.
- [667] Dos Santos, L. H. R.; Genoni, A.; Macchi, P. *Acta Cryst. Sect. A* **2014**, *70*, 532–551.
- [668] Lin, W.; Beaton, S. A.; Evans, C. J.; Gerry, M. C. *J. Mol. Spectrosc.* **2000**, *199*, 275–283.
- [669] Lin, W.; Evans, C. J.; Gerry, M. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 43–46.
- [670] Huber, K. P.; Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure Constants of Diatomic Molecules*; Van Nostrand, New York, 1979.
- [671] Effantin, C.; Shenyavskaya, E.; d’incan, J.; Bernard, A.; Topouzkhianian, A.; Wannous, G. *J. Mol. Spectrosc.* **1997**, *185*, 249–255.
- [672] Okabayashi, T.; Tanimoto, M. *Astrophys. J.* **1997**, *487*, 463.
- [673] Evans, C. J.; Gerry, M. C. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9363–9374.
- [674] Low, R.; Varberg, T.; Connelly, J.; Auty, A.; Howard, B.; Brown, J. *J. Mol. Spectrosc.* **1993**, *161*, 499–510.
- [675] Batten, S. G.; Ward, A. G.; Legon, A. *J. Mol. Struct.* **2006**, *780–781*, 300–305.
- [676] XD-2006 A Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental or Theoretical Structure-Factors Manual Version April 2007.
- [677] Setyawan, W.; Curtarolo, S. *Comput. Mater. Sci.* **2010**, *49*, 299–312.
- [678] Pyykkö, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14734–14742.
- [679] Curtarolo, S.; Hart, G. L. W.; Nardelli, M. B.; Mingo, N.; Sanvito, S.; Levy, O. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 191–201.
- [680] Jacobsen, H.; Woo, T. *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, xv.
- [681] Mattson, J.; Simon, M. *The Pioneers of NMR and Magnetic Resonance in Medicine: The Story of MRI*; Bar-Ilan University Press, 1996.

- [682] Renninger, M. *Z. Phys.* **1937**, 106, 141–176.
- [683] Ewald, P. P.; Hönl, H. *Ann. Phys.* **1936**, 417, 281–308.
- [684] Ewald, P. P.; Hönl, H. *Ann. Phys.* **1936**, 418, 673–696.
- [685] Ramachandran, G. N. *Proc. Indian Acad. Sci. A* **1946**, 24, 58–64.
- [686] Heidenreich, R. D. *Phys. Rev.* **1950**, 77, 271–283.
- [687] Hafele, J. C.; Keating, R. E. *Science* **1972**, 177, 166–168.
- [688] Löwdin, P.-O. *Phys. Rev.* **1955**, 97, 1490–1508.
- [689] Löwdin, P.-O. *Phys. Rev.* **1955**, 97, 1509–1520.
- [690] Edgecombe, K. E.; Smith, V. H.; Müller-Plathe, F. *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **1993**, 48, 127–133.
- [691] Platts, J. A.; Overgaard, J.; Jones, C.; Iversen, B. B.; Stasch, A. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 194–200.
- [692] Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 7314–7323.
- [693] Sheldrick, G. M. *Acta Cryst. Sect. A* **2008**, 64, 112–122.
- [694] Van Noorden, R.; Maher, B.; Nuzzo, R. *Nature* **2014**, 514, 550–553.
- [695] Collins, D. M. *Nature* **1982**, 298, 49–51.
- [696] de Vries, R. Y.; Briels, W. J.; Feil, D. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 1719–1722.
- [697] Gilmore, C. J. *Acta Cryst. Sect. A* **1996**, 52, 561–589.
- [698] Palatinus, L.; van Smaalen, S. *Acta Cryst. Sect. A* **2002**, 58, 559–567.
- [699] Palatinus, L.; van Smaalen, S. *Acta Cryst. Sect. A* **2005**, 61, 363–372.
- [700] van Smaalen, S.; Netzel, J. *Phys. Scr.* **2009**, 79, 048304.
- [701] Clinton, W. L.; Massa, L. J. *Phys. Rev. Lett.* **1972**, 29, 1363–1366.
- [702] Massa, L.; Huang, L.; Karle, J. *Int. J. Quant. Chem.* **1995**, 56, 371–384.
- [703] Howard, S. T.; Huke, J. P.; Mallinson, P. R.; Frampton, C. S. *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 7124–7136.

- [704] Tanaka, K. *Acta Cryst. Sect. B* **1993**, 49, 1001–1010.
- [705] Tanaka, K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, 278, 111–116.
- [706] Snyder, J. A.; Stevens, E. D. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 313, 293–298.
- [707] Hibbs, D. E.; Howard, S. T.; Huke, J. P.; Waller, M. P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 1772–1778.
- [708] Ishiguro, T.; Ishizawa, N.; Mizutani, N.; Kato, M.; Tanaka, K.; Marumo, F. *Acta Cryst. Sect. B* **1983**, 39, 564–569.
- [709] Ivanov, Y.; Zhurova, E. A.; Zhurov, V. V.; Tanaka, K.; Tsirelson, V. *Acta Cryst. Sect. B* **1999**, 55, 923–930.
- [710] Tanaka, K.; Kato, Y.; Onuki, Y. *Acta Cryst. Sect. B* **1997**, 53, 143–152.
- [711] Tanaka, K.; Makita, R.; Funahashi, S.; Komori, T.; Zaw Win, *Acta Cryst. Sect. A* **2008**, 64, 437–449.
- [712] Makita, R.; Tanaka, K.; Onuki, Y. *Acta Cryst. Sect. B* **2008**, 64, 534–549.
- [713] Funahashi, S.; Tanaka, K.; Iga, F. *Acta Cryst. Sect. B* **2010**, 66, 292–306.
- [714] Blessing, R. H. *Cryst. Rev.* **1987**, 1, 3–58.
- [715] Blessing, R. H. *Acta Cryst. Sect. A* **1995**, 51, 33–38.
- [716] Zhurov, V. V.; Zhurova, E. A.; Pinkerton, A. A. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41, 340–349.
- [717] Madsen, A. Ø. In *Modern Charge-Density Analysis*; Gatti, C., Macchi, P., Eds.; Springer Netherlands, 2012; pp 133–163.
- [718] Michael, J. R.; Volkov, A. *Acta Cryst. Sect. A* **2015**, 71, 245–249.
- [719] Jeffreys, H.; Jeffreys, B. S. *Methods of Mathematical Physics*, 3rd ed.; Cambridge University Press, 1956.
- [720] Waring, E. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1779**, 69, 59–67.
- [721] Togo, A.; Tanaka, I. *Scr. Mater.* **2015**, 108, 1–5.
- [722] Flensburg, C.; Stewart, R. F. *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 284–291.

- [723] Lane, N. J.; Vogel, S. C.; Hug, G.; Togo, A.; Chaput, L.; Hultman, L.; Barsoum, M. W. *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 214301.
- [724] Deringer, V. L.; Stoffel, R. P.; Togo, A.; Eck, B.; Meven, M.; Dronskowski, R. *Cryst. Eng. Comm.* **2014**, *16*, 10907–10915.
- [725] Skelton, J. M.; Tiana, D.; Parker, S. C.; Togo, A.; Tanaka, I.; Walsh, A. J. *Chem. Phys.* **2015**, *143*, 064710.
- [726] Aree, T.; Bürgi, H.-B. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 26129–26134.
- [727] Parr, R. *J. Chem. Sci.* **2005**, *117*, 613–615.
- [728] Weinstein, H.; Politzer, P.; Srebrenik, S. *Theor. Chim. Acta* **1975**, *38*, 159–163.
- [729] Angulo, J. C.; Dehesa, J. S. *Phys. Rev. A* **1991**, *44*, 1516–1522.
- [730] Angulo, J.; Dehesa, J. Z. *Phys. D Atom Mol. Cl.* **1993**, *25*, 287–293.
- [731] Esquivel, R. O.; Chen, J.; Stott, M. J.; Sagar, R. P.; Smith, V. H. *Phys. Rev. A* **1993**, *47*, 936–943.
- [732] Angulo, J. C.; Yáñez, R. J.; Dehesa, J. S.; Romera, E. *Int. J. Quant. Chem.* **1996**, *58*, 11–21.
- [733] Angulo, J.; Koga, T.; Romera, E.; Dehesa, J. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2000**, *501–502*, 177–182.
- [734] Ayers, P. W.; Morrison, R. C. *Acta Phys. Chim. Debrecina* **2002**, *34–35*, 197–216.
- [735] Ayers, P. W.; Parr, R. G. *Int. J. Quant. Chem.* **2003**, *95*, 877–881.
- [736] Kato, T. *Commun. Pure Appl. Math.* **1957**, *10*, 151–177.
- [737] Hoffmann-Ostenhof, M.; Hoffmann-Ostenhof, T. *Phys. Rev. A* **1977**, *16*, 1782–1785.
- [738] Sperber, G. *Int. J. Quantum Chem.* **1971**, *5*, 189–214.
- [739] Wang, W.-P.; Parr, R. G. *Phys. Rev. A* **1977**, *16*, 891–902.
- [740] Nagy, A.; March, N. H. *Mol. Phys.* **1997**, *91*, 597–602.
- [741] Bohórquez, H. J.; Boyd, R. J. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 024110.

- [742] Wagner, K.; Kohout, M. *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *128*, 39–46.
- [743] Zupan, A.; Perdew, J. P.; Burke, K.; Causà, M. *Int. J. Quant. Chem.* **1997**, *61*, 835–845.
- [744] del Campo, J. M.; Gázquez, J. L.; Alvarez-Mendez, R. J.; Vela, A. *Int. J. Quant. Chem.* **2012**, *112*, 3594–3598.
- [745] de Silva, P.; Korchowiec, J.; Wesolowski, T. A. *Chem. Phys. Chem* **2012**, *13*, 3462–3465.
- [746] de Silva, P.; Korchowiec, J.; Ram J. S., N.; Wesolowski, T. A. *CHIMIA Int. J. Chem.* **2013**, *67*, 253–256.
- [747] de Silva, P.; Korchowiec, J.; Wesolowski, T. A. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 164301.
- [748] Tao, J.; Vignale, G.; Tokatly, I. V. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 206405.
- [749] Finzel, K.; Kohout, M. *Theor. Chem. Acc.* **2013**, *132*, 1392.
- [750] Finzel, K. *Int. J. Quant. Chem.* **2014**, *114*, 568–576.
- [751] Sen, K. D.; Gayatri, T. V.; Krishnaveni, R.; Kakkar, M.; Toufar, H.; Janssens, G. O. A.; Baekelandt, B. G.; Schoonheydt, R. A.; Mortier, W. J. *Int. J. Quantum Chem.* **1995**, *56*, 399–408.
- [752] Schmüser, P. *Theoretische Physik für Studierende des Lehramts 1: Quantenmechanik*; Springer Lehrbuch; Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [753] Silvi, B.; Savin, A. *Nature* **1994**, *371*, 683–686.
- [754] Savin, A.; Silvi, B.; Colonna, F. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1088–1096.
- [755] Savin, A.; Nesper, R.; Wengert, S.; Fässler, T. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1808–1832.
- [756] Fässler, T. F.; Savin, A. *Chem. unserer Zeit* **1997**, *31*, 110–120.
- [757] Marx, D.; Savin, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2077–2080.
- [758] Raub, S.; Jansen, G. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *106*, 223–232.
- [759] Kohout, M.; Wagner, F. R.; Grin, Y. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *108*, 150–156.

- [760] Savin, A. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2005**, 727, 127–131.
- [761] Savin, A. *J. Chem. Sci.* **2005**, 117, 473–475.
- [762] Ormeci, A.; Rosner, H.; Wagner, F. R.; Kohout, M.; Grin, Y. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 1100–1105.
- [763] Pendás, A. M.; Kohout, M.; Blanco, M.; Francisco, E. In *Modern Charge-Density Analysis*; Gatti, C., Macchi, P., Eds.; Springer Netherlands, 2012; pp 303–358.
- [764] Reiher, M.; Wolf, A. *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 2037–2047.
- [765] Dyall, K. G. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 2118–2127.
- [766] Clavaguéra, C.; Dognon, J.-P.; Pyykkö, P. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 429, 8–12.
- [767] Ramakrishnan, R.; Matveev, A. V.; Rösch, N. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 468, 158–161.
- [768] Maron, L.; Eisenstein, O. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 7140–7143.
- [769] Adamo, C.; Maldivi, P. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 6812–6820.
- [770] Löble, M. W. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 2506–2523.
- [771] Duignan, T. J.; Autschbach, J. *J. Chem. Theor. Comput.* **2016**, 12, 3109–3121.
- [772] Reiher, M.; Hinze, J. In *Relativistic Effects in Heavy-Element Chemistry and Physics*; Hess, B. A., Ed.; Wiley Series in Theoretical Chemistry; Wiley, 2003; pp 61–88.
- [773] Fließbach, T. *Elektrodynamik: Lehrbuch zur Theoretischen Physik II*, 4th ed.; Spektrum Akademischer Verlag, 2009.
- [774] Visscher, L.; Enevoldsen, T.; Saue, T.; Oddershede, J. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 9677–9684.
- [775] Brookhart, M.; Green, M. L. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 395–408.
- [776] Brookhart, M.; Green, M. L. H.; Parkin, G. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, 104, 6908–6914.
- [777] Farrugia, L. J.; Evans, C.; Tegel, M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 7952–7961.

- [778] Farrugia, L. J.; Senn, H. M. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 13418–13433.
- [779] Cremer, D.; Grafenstein, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2791–2816.
- [780] Kaupp, M., Bühl, M., Malkin, V. G., Eds. *Calculation of NMR and EPR parameters*; Wiley-VCH, 2004.
- [781] Autschbach, J. *Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry I; Structure and Bonding*; Springer Berlin Heidelberg, 2004; Vol. 112; pp 1–48.
- [782] Autschbach, J. *Philos. T. Roy. Soc. A* **2014**, 372.
- [783] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [784] Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [785] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.